

540265
10/540265

Rec'd PCT/PTO 23 JUN 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年7月15日 (15.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/058826 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 2/00, 12/08, 20/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2002/013501
- (22) 国際出願日: 2002年12月25日 (25.12.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒108-8506 東京都港区港南一丁目6番41号 Tokyo (JP).

[JP/JP]; 〒739-0693 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内 Hiroshima (JP). 熊岡 宏之 (KUMAOKA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒461-8677 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内 Aichi (JP). 加藤 武 (KATOU, Takeshi) [JP/JP]; 〒461-8677 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内 Aichi (JP). 矢島 樹 (YAJIMA, Tatsuki) [JP/JP]; 〒461-8677 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 O R ビル Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 永渕 慶秀 (NAGAFUCHI, Yoshihide) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内 Hiroshima (JP). 溝田 浩敏 (MIZOTA, Hirotoshi) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内 Hiroshima (JP). 廣本 泰夫 (HIROMOTO, Yasuo) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内 Hiroshima (JP). 好村 壽晃 (YOSHIMURA, Hisaaki) [JP/JP]; 〒739-0693 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社大竹事業所内 Hiroshima (JP). 永井 陽一 (NAGAI, Youichi)

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: VINYL POLYMER, PROCESS FOR PRODUCING VINYL POLYMER, THERMOSETTING COATING COMPOSITION, AND COATING MATERIAL

(54) 発明の名称: ビニル系重合体、ビニル系重合体の製造方法、熱硬化性被覆用組成物、及び塗料

(57) Abstract: A vinyl polymer having a weight-average molecular weight of 1,500 to 10,000 which is obtained through: a first step in which a starting-material mixture containing a vinyl monomer is continuously fed to a first tank reactor of the continuous operation type and the vinyl monomer is polymerized at a polymerization temperature of 150 to 300°C for a residence time of 1 to 60 minutes until the conversion into polymer reaches 50 to 99% to produce an intermediate reaction mixture; and a second step in which 0.01 to 5 parts by weight, per 100 parts by weight of the vinyl monomer, of a polymerization initiator and the intermediate reaction mixture are fed to a second reactor and the vinyl monomer is further polymerized at a polymerization temperature of 100 to 200°C for a residence time of 10 to 240 minutes until the conversion into polymer reaches 80% or higher.

(57) 要約: ビニル系モノマーを含む原料混合物を連続式槽型の第1反応器に連続的に供給し、重合温度150~300°C、滞在時間1~60分の条件下、重合率が50~99%になるように前記ビニル系モノマーを重合し、反応中間混合物を製造する第一工程と、前記ビニル系モノマー100質量部に対して0.01~5質量部の重合開始剤と前記反応中間混合物とを第2反応器に供給し、重合温度100~200°C、滞在時間10~240分の条件下、重合率が80%以上になるように前記ビニル系モノマーをさらに重合する第二工程を経て得られる、質量平均分子量が1500~10000であるビニル系重合体。

WO 2004/058826 A1

明細書

ビニル系重合体、ビニル系重合体の製造方法、熱硬化性被覆用組成物、及び塗料

技術分野

本発明は、低分子量のビニル系重合体、及びその製造方法に関するものであり、さらに自動車のトップコート用塗料等として好適であり、ハイソリッド化に対応可能な熱硬化性被覆用組成物、及び該組成物を用いた塗料に関するものである。

背景技術

自動車のトップコート用塗料には、低温硬化性、貯蔵安定性に優れると共に、塗膜形成時に表面ハジキが少なく、硬度、靱性、架橋密度、耐酸性、耐熱黄変性、耐候性、耐水性、耐溶剤性、耐擦傷性等が良好な塗膜を形成できることが要求される。なお、「表面ハジキ」とは、塗膜形成時に塗料がはじけて塗膜に穴や窪み等が形成される現象を意味する。

従来、自動車のトップコート用塗料の主成分としては、ビニル系重合体が使用されてきており、中でも、耐候性及び美粧性に優れた塗膜が得られることから、アクリル-メラミン系樹脂が広く採用されている。しかしながら、アクリル-メラミン系樹脂に硬化剤として含まれるメラミン樹脂は耐酸性が不十分であるため、形成される塗膜が酸性雨に曝されると、塗膜に雨ジミ等が発生し、外観が悪化する恐れがある。そこで、メラミン樹脂に代わる硬化系として、特開平2-45577号公報、特開平3-287650号公報等をはじめとして、酸基とエポキシ基の架橋反応を利用した硬化系が多数提案されている。

一方、近年、環境問題に対する関心の高まりから、塗料中の溶剤量の低減、いわゆる「ハイソリッド化」を図ることが重要な課題となってきた。しかしながら、塗料をハイソリッドさせると溶液粘度が増加し、塗装作業性が低下する傾向にあった。

塗料のハイソリッド化と作業性改善（すなわち低粘度化）を両立する手段とし

ては、ビニル系重合体の低分子量化が考えられるが、ビニル系重合体の低分子量化のために、製造時に使用する重合開始剤量を増加させると、耐酸性、耐候性、耐擦傷性等の塗膜性能が低下する傾向にある。一方、重合開始剤の使用量を増加させることなくビニル系共重合体の低分子量化を図る手段としては、メルカプタン類等の連鎖移動剤を併用することが考えられるが、連鎖移動剤が塗膜の耐候性低下を引き起こす恐れがあった。

ところで、このような低分子量ビニル系重合体中には未反応モノマーが多く残存していることがある。この未反応モノマーは、ビニル系重合体使用時の塗膜表面のハジキ、発泡などの原因となるため少ない方が好ましい。

特開昭59-6207号公報には、未反応モノマーの少ない低分子量のビニル系重合体を製造する方法について記載されている。この方法では、連続式槽型反応器を用いてビニル系モノマーを高温状態で重合させた後に、未反応モノマーを揮発させて除去している。

しかしながら、特開昭59-6207号公報記載の方法は、未反応モノマーを揮発させるために多量の熱量を必要とし、コストが高くなるという問題を有していた。また、他の方法によって未反応モノマーを除去するとしても、除去工程で除去装置が必要となる上に、除去するための時間を要するので、生産性が低下する。そのため、未反応モノマー除去工程を必要としないプロセスの開発が望まれていた。

未反応モノマー量を少なくするためには、未反応モノマーが殆ど消失するまで、すなわち重合率が100%近くになるまで重合することも考えられるが、連続式槽型反応器を用いて、重合率を100%にするのは困難であった。

重合率が高く、かつ低分子量のビニル系重合体を製造するためには、重合温度を高温化し、滞在時間を長くすることが有効であると考えられるが、重合温度を高くしすぎると、いわゆる天井温度を超えてしまい、逆反応である解重合が支配的となるため、高温化が高重合率化に関して逆効果となる場合があり、副生成物量が増加することがあった。

このように、単に反応温度を高温化したり、重合時間を増加させたりするだけ

では、重合率が高く、かつ低分子量のビニル系重合体を効率的に製造することは従来困難であった。

発明の開示

本発明は、前記事情を鑑みて行われたものであり、低分子量で、かつ未反応モノマー量が少ないビニル系重合体を提供し、さらに、低温硬化性、貯蔵安定性に優れると共に、塗膜形成時に表面ハジキが少なく、硬度、靱性、架橋密度、耐酸性、耐熱黄変性、耐候性、耐水性、耐溶剤性、耐擦傷性等が良好な塗膜を形成でき、自動車のトップコート用塗料等として好適であり、ハイソリッド化に対応可能な熱硬化性被覆用組成物、及び該組成物を用いた塗料を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、ビニル系モノマーを特定の条件で重合することによって、低分子量、かつ未反応モノマー量が少ないビニル系重合体を効率的に得ることができることを見出し、低分子量、かつ未反応ビニル系モノマー量が少ない特定のビニル系重合体を主成分とする配合物が、熱硬化性被覆用組成物として好適であり、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、ビニル系モノマーを含む原料混合物を連続式槽型の第1反応器に連続的に供給し、重合温度150～300℃、滞在時間1～60分の条件下、重合率が50～99%になるように前記ビニル系モノマーを重合し、反応中間混合物を製造する第一工程と、前記ビニル系モノマー100質量部に対して0.01～5質量部の重合開始剤と前記反応中間混合物とを第2反応器に供給し、重合温度100～200℃、滞在時間10～240分の条件下、重合率が80%以上になるように前記ビニル系モノマーをさらに重合する第二工程を経て得られる、質量平均分子量が1500～10000であるビニル系重合体に関するものである。

また、本発明は、ビニル系モノマーを含む原料混合物を連続式槽型の第1反応器に連続的に供給し、重合温度150～300℃、滞在時間1～60分の条件下、重合率が50～99%になるように前記ビニル系モノマーを重合し、反応中間

混合物を製造する第一工程と、前記ビニル系モノマー 100 質量部に対して 0.01～5 質量部の重合開始剤と前記反応中間混合物とを第 2 反応器に供給し、重合温度 100～200℃、滞在時間 10～240 分の条件下、重合率が 80%以上になるように前記ビニル系モノマーをさらに重合する第二工程を有することを特徴とする、ビニル系重合体の製造方法に関するものである。

さらに、本発明は、質量平均分子量が 2000～7000 であり、エポキシ基を含有する上述のビニル系重合体を主成分とし、残存ビニル基含有モノマー量が 1 質量%以下、樹脂固形分量が 50～90 質量%の重合体溶液 (A) と、質量平均分子量が 2000～7000 であり、カルボキシ基及び／又は酸無水物基を含有する上述のビニル系重合体を主成分とし、残存ビニル基含有モノマー量が 1 質量%以下、樹脂固形分量が 50～90 質量%の重合体溶液 (B) とを配合してなる、熱硬化性被覆用組成物、及びこれを含有する塗料に関するものである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のビニル系重合体は、重合温度 150～300℃、滞在時間 1～60 分でビニル系モノマーを連続的に重合する第一工程を行った後に、重合温度 100～200℃、滞在時間 10～240 分で重合する第二工程を経て得られるものである。

まず、第一工程では、ビニル系モノマーを含む原料混合物を連続式槽型の第 1 反応器 (A) に連続的に供給し、ビニル系モノマーを重合して、反応中間混合物を製造する。

ここで、反応中間混合物とは、第一工程でビニル系モノマーを重合して得られた重合体と、未反応ビニル系モノマーとを含むものである。

ビニル系モノマーは、最終的に得られるビニル系重合体の用途に応じて選ばれる。例えば、酸基を有するモノマー類、水酸基を有するモノマー類、炭化水素置換基を有する (メタ) アクリル酸エステル類、スチレン系モノマー類、エチレン性不飽和ニトリル類、ビニルエステル類、エポキシ基含有ビニルモノマー類、エチレン性不飽和塩基性ビニルモノマー類、N-アルコキシアルキル置換アミド基

を有する α 、 β -不飽和ビニルモノマー類などが挙げられる。これらの中でも、スチレン系モノマー、及び／または、上述したモノマー類の中のアクリル系モノマーが好適に用いられる。これは、塗料、粘着剤、コーティング剤などに使用されるビニル系重合体としては、スチレン系モノマー及び／またはアクリル系モノマーを重合した重合体が好ましいためである。

酸基を有するモノマーとしては、例えば、メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、ビニル安息香酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸等の一塩基酸または二塩基酸ビニルモノマー類、無水マレイン酸等の二塩基酸無水物ビニルモノマー類、 β -カルボキシエチル（メタ）アクリレート、 β -カルボキシプロピル（メタ）アクリレート、 β -（メタ）アクリロキシエチルアシッドサクシネート、 β -（メタ）アクリロキシエチルアシッドマレエート、 β -（メタ）アクリロキシエチルアシッドフタレート、 β -（メタ）アクリロキシエチルアシッドヘキサヒドロフタレート、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルアシッドサクシネート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートへの ϵ -カプロラクトンまたは γ -ブチロラクトンの開環付加物（例えば、ダイセル化学（株）製プラクセルF単量体、UCC社製トーンM単量体）の末端水酸基を無水コハク酸、無水フタル酸、あるいは無水ヘキサヒドロフタル酸でエステル化して末端にカルボキシル基を導入したコハク酸モノエステル、フタル酸モノエステル、あるいは無水ヘキサヒドロフタル酸モノエステル等のカプロラクトン変性水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルと二塩基酸無水物のモノエステル反応生成物等の長鎖カルボキシル基含有ビニルモノマー類、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチル、イタコン酸モノオクチル、イタコン酸モノ2-エチルヘキシル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノオクチル、シトラコン酸モノエチル等の二塩基酸または二塩基酸無水物ビニルモノマーのモノエステル化物類等が挙げられる。

また、水酸基を有するモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メ

タ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル (メタ) アクリレート等のヒドロキシアルキル基を有する (メタ) アクリル酸エステル類、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートへの β -ブチロラクトン開環付加物、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートへの ϵ -カプロラクトン開環付加物、(メタ) アクリル酸へのエチレンオキシドの開環付加物、(メタ) アクリル酸へのプロピレンオキシドの開環付加物、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートまたは2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートの2量体や3量体等の末端に水酸基を有する (メタ) アクリル酸エステル類、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、p-ヒドロキシスチレン等の他の水酸基含有ビニルモノマー類等が挙げられる。

炭化水素置換基を有する (メタ) アクリル酸エステル類としては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、n-プロピル (メタ) アクリレート、n-ブチル (メタ) アクリレート、i-ブチル (メタ) アクリレート、t-ブチル (メタ) アクリレート、sec-ブチル (メタ) アクリレート、n-ペンチル (メタ) アクリレート、n-オクチル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、トリデシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、イソボロニル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

スチレン系モノマーとしては、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-フェニルスチレン、3,4-ジクロシルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン誘導体類などが挙げられる。

これらの中でも、特に好ましいスチレン系モノマーとしては、スチレン、o-

メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-フェニルスチレン、3, 4-ジクロシルスチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。

エチレン性不飽和ニトリル類としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

ビニルエステル類としては、例えば、酢酸ビニル等が挙げられる。

エポキシ基含有ビニルモノマー類としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。これらの中でも、特に好ましいエポキシ基含有ビニルモノマー類としては、グリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

エチレン性不飽和塩基性ビニルモノマー類としては、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

N-アルコキシアシル置換アミド基を有する α , β -不飽和ビニルモノマー類等としては、例えば、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド、N-プロポキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド等が挙げられる。これらは、必要に応じて単独であるいは2種以上を併用して用いることができる。

また、上述したビニル系モノマーの中の特に好ましいアクリル系モノマーとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等の炭化水素置換基を有する（メタ）アクリル酸エステル類、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒド

ロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル類が挙げられる。

第一工程では、重合開始剤を原料混合物に含有させて第1反応器に供給することが好ましい。重合開始剤を原料混合物に含有させて重合すると、ビニル系重合体を容易に低分子量化できる上に、重合率を高くできる。

重合開始剤としては、重合温度で分解してラジカルを発生できれば特に制限されず、例えば、2, 2-ビス（4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシ3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、シクロヘキサノンパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、ジ-*t*-アミルパーオキサイド、ジ-*t*-ヘキシルパーオキサイド、*p*-メタンハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物、アゾビスイソブチルニトリル、アゾビスバレロニトリル、2-（カルバモイルアゾ）イソブチロニトリル、2, 2-アゾビス（2, 4, 4-トリメチルペンタン）、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル等のアゾ化合物、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、レドックス系重合開始剤等が挙げられる。

このような重合開始剤は、ビニル系モノマー100質量部に対して0.01～1.2質量部の割合で原料混合物に含まれることが好ましい。さらに好ましくは、ビニル系モノマー100質量部に対して0.1～1.0質量部の割合で原料混合物に含まれる。重合開始剤の使用量が0.01質量部以上であると、重合開始剤を使用する効果が発揮され、ビニル系重合体の分子量をさらに低くする上に、重合率をさらに高くできる。また、重合開始剤の使用量が0.1質量部以上であると、その効果はさらに顕著に発揮される。

その一方で、重合開始剤の使用量が12質量部を超えると、さらなる低分子量化、高重合率化が期待できるものの、コストが高くなり、工業的でない。また、重合開始剤の使用量が10質量部以下であると、ビニル系重合体の分子量を低くし、重合率を高める効果が十分に発現するとともに、重合開始剤のコストを低く抑えることもできる。

また、原料混合物には、溶剤が含まれることが好ましい。原料混合物に溶剤が含まれると、重合時の粘度を小さくできる上に、溶剤への連鎖移動によってビニル系重合体の分子量を小さくできるので、最終的に得られるビニル系重合体を用いた製品の粘度をさらに小さくできる。

溶剤としては、重合温度で不活性であれば特に制限されず、例えば、トルエン、キシレン、芳香族炭化水素混合物(商品名：ソルベッソ150、エクソン化学(株)製)、芳香族炭化水素混合物(商品名：ソルベッソ100、エクソン化学(株)製)のような芳香族系炭化水素類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、酢酸エチル、エチルー3-エトキシプロピオネート、酢酸n-ブチルのようなエステル類、イソプロパノール、n-ブタノールのようなアルコール類等の一般的なものの等が挙げられる。

溶剤の使用量は、最終的に得られるビニル系重合体が使用される製品の用途に応じて決めることが好ましい。例えば、ビニル系重合体が使用される製品が溶剤を含んでもよい場合などでは、ビニル系モノマー100質量部に対して200質量部以下の割合で原料混合物に含まれることが好ましく、ビニル系モノマー100質量部に対して25~100質量部の割合で原料混合物に含まれることがさらに好ましい。溶剤の量が200質量部以下であると、原料混合物の顕熱が小さくなり、単位原料混合物あたりの重合発熱が大きくなる。その結果、重合温度を150~300℃に容易に保つことができる。また、ビニル系重合体を使用する製品が溶剤を含まないことが好ましい場合には、ビニル系重合体の重合において溶剤を一切使用しないことが好ましい。

また、最終的に得られるビニル系重合体を使用する製品が溶剤を含む場合には、ビニル系重合体を得た後に、ビニル系重合体から溶剤を分離、除去しなくてもよい。特に、塗料用途など、塗膜の平滑化のために溶剤が不可欠な場合は、その

溶剤を重合時から積極的に使用することが好ましい。このようにすることより、多大な手間、多量のエネルギーを必要とする溶剤の除去が不要となり、ビニル系重合体の製造に要するコストがさらに低下する。

また、使用する溶剤の種類は、ビニル系重合体が使用される製品に含まれる溶剤から選択されることが好ましい。

また、溶剤は、成分調整のために、後述する第二工程の前、第二工程の最中、ビニル系重合体出荷前の調合など第二工程の後に添加してもよい。

重合時に溶剤を使用すると、ビニル系モノマーの重合を容易にする上に、最終的に得られるビニル系重合体を使用する製品の生産をも効率化できるので、ビニル系重合体の製造に要するコストだけでなく、ビニル系重合体を使用する製品のコストも低下させることができる。

第一工程における第1反応器での重合温度は150～300℃であり、好ましくは、160～300℃であり、より好ましくは、200～280℃である。重合温度が150℃未満であると、熱開始ラジカル量が増加しないため、転化率を高めることができない。転化率を高めることができないと、ビニル系重合体の生産性が低下するので、重合開始剤を多量に使用するなどして、重合率を高めなければならない。また、重合温度が150℃未満であると、分子量が高くなり、第1反応器内の粘度が高くなるので、流量を上げられなくなり、分子量を小さくしなければならない。

このように、重合温度が150℃未満で、重合率を高め、分子量を小さくしようとすると、重合開始剤を多量に添加しなければならないので、重合開始剤のコストが高くなる。

また、重合温度が300℃を超えると、副生成物の生成が多くなる上に、一旦生成した重合体の解重合速度が速くなり、生産性が低下する。また、供給する熱エネルギー量が増加し、好ましくない。

また、ビニル系モノマーを含む原料混合物を第1反応器に供給する前にこれを予熱することができる。原料混合物を第1反応器に供給する前に予熱すると、第1反応器での滞在時間が短くて、ジャケット加熱、内部コイル加熱等反応器外部からの熱量供給が間に合わない場合でも、モノマーの重合発熱による顕熱と予熱

分の熱量とによって第1反応器内部の温度を所望の重合温度に容易に制御できる。一方、原料混合物の供給温度が低すぎる場合、予熱しないと熱量が不足し、重合温度の制御が困難になることがある。

原料混合物の予熱温度は120℃以下であることが好ましい。120℃以下であると、予熱時のビニル系モノマーの重合が抑制できる。また、重合開始剤が原料混合物に含まれている場合には、重合開始剤の分解を抑制できる。

第1反応器での滞在時間は1～60分である。滞在時間が1分以上であると、工業化できる程度にまで重合率を高くできる上に、第二工程での重合の負担を軽減できる。好ましくは、2分以上である。一方、滞在時間が60分以下であると、第一工程に要する時間が短くなり、効率的である上に、不要な副生成物量を減少させることができる。

第一工程では、重合率が50～99%になるように重合する。好ましくは、80～98%になるように重合する。重合率が50%未満であると、第二工程で重合するビニル系モノマー量が多くなる。後述するように、第二工程では、第一工程よりも低い重合温度である100～200℃で重合を行うので、第一工程で得られる重合体より大きな分子量の重合体が生成する。一般的に重合体の粘度は、低分子量の重合体が増加しても殆ど変化しないが、高分子量の重合体が増加すると高くなる。したがって、第二工程で重合する量が多くなると、最終的に得られるビニル系重合体の粘度が高くなり、安定に重合できなくなることがある。また、ビニル系重合体が塗料、粘着剤、コーティング剤用として適さなくなる。

また、重合率が99%を超えるように重合すると、第1反応器での滞在時間を増大させなければならない。しかも、第1反応器で滞在時間を増大させると重合率は上昇するものの、重合速度が減少するので、重合率は効率的に上昇しない。すなわち、重合率が99%を超えるまで重合すると、生産性が低下する。

このように、第一工程で重合率を50～99%となるように、重合温度150～300℃かつ滞在時間1～60分の範囲内で重合温度と滞在時間とを選択する。例えば、重合温度が下限である150℃の場合には、滞在時間を上限である60分にすることで、重合率を50%以上にすることができる。さらに、重合開始剤、溶剤を添加して重合することにより、重合率を上記範囲内とすることもでき

る。

第1反応器における槽の数は特に制限されないが、1槽であると簡易なプロセスとなり、設備投資費を低くできる。また、槽の数を2槽、3槽と直列に並べると生産性を増大させることができる。

なお、第一工程における重合のスタートアップの方法は、原料混合物を第1反応器に一括で仕込んで昇温する方法（第一の方法）、あらかじめ加熱した第1反応器に原料混合物を連続的に供給する方法（第二の方法）などが挙げられる。

前記第一の方法はいわゆるバッチ反応である。この方法でスタートアップを行う際には、スタートアップ時の重合開始剤量を定常運転時の120～1000%に増やすことが好ましい。重合開始剤量を増量することにより、昇温初期の低温で生成する重合体の低分子量化を図り、高分子量の重合体の生成を抑制できる。その結果、粘度の増加を抑制できる。この方法では、ある程度の重合率に達した後に、原料混合物の供給と、第1反応器からの抜き出しとを開始して定常の連続重合を行う。このような方法によると、定常の連続重合を容易に安定させることができるが、スタートアップ時には定常状態とは異なったビニル系重合体が生成するので、原料混合物を無駄に消費することがある。

前記第二の方法では、原料混合物をあらかじめ加熱した第1反応器に連続的に供給後、速やかに重合が開始する。そして、反応器内容物の容積が定常運転時の容積を越えたら、抜き出しを開始し、連続運転を行う。このような方法によると、スタートアップ時から定常状態と同質のビニル系重合体を得ることができる。その一方、原料混合物供給開始直後に重合が進行しないと、重合温度の制御が困難になり、連続重合が不安定になることがある。その結果、ビニル系重合体の品質が安定せず、スペックから外れたビニル系重合体を生成することがあり、これは製品として使用できなくなることがある。

いずれの方法で重合をスタートアップさせるかは目的に応じて選択することが好ましい。

このような第一工程に続いて第二工程を行う。第二工程では、反応中間混合物と重合開始剤とを第2反応器に供給し、この第2反応器にて反応中間混合物に含まれる未反応ビニル系モノマーを重合する。

第2反応器に供給する重合開始剤としては、第一工程で利用できる重合開始剤と同様のものであり、重合開始剤の量は、ビニル系モノマー100質量部に対して0.01～5質量部の割合である。重合開始剤量が0.01質量部未満であると、未反応ビニル系モノマーの量を十分に減少させることができない。また、重合開始剤が5質量部を超えると、原料コストが高くなる。そのため、重合時間を長くしたり、重合温度を高くするなどして、重合開始剤が5質量部を超えない範囲で、未反応ビニル系モノマー量を減らすように対処することが好ましい。

第二工程における第2反応器での重合温度は、100～200℃である。重合温度が100℃未満であると、重合速度が低下する上に、第2反応器内の粘度が増加するので、流量が低下する。その結果、生産性が低下する。一方、200℃を超えると、副生成物が生成するので、生産性が低下する。

第2反応器での滞在時間は10～240分である。滞在時間が10分未満であると、重合率が十分に向上せず、未反応ビニル系モノマーを十分に低減させることができない。また、滞在時間が240分を超えると、第二工程に要する時間が長くなり、生産効率が低下する上に、不要な副生成物量が増加するなどのデメリットを生じる。その結果、生産性が低下する。

第二工程では、重合率が80%以上になるように重合する。好ましくは重合率が90%以上になるように重合する。重合率が80%以上であると、低分子量ビニル系重合体の生産性が高くなるだけでなく、未反応モノマー量が少なくなり、例えば、最終的に得られるビニル系重合体を塗料用樹脂として用いる場合には、色の塗膜表面のハジキ、発泡などが抑制される。また、他の用途においても不快な臭気の発生などが抑制される。

なお、重合率を100%にすることは、重合率の上昇と共に重合速度が遅くなる上に、重合と解重合とが平衡反応であるために、非常に困難である。したがって、重合率を100%にするためには、重合開始剤量を極端に増加させたり、滞在時間を極端に長くしたりする必要がある、コストの増大や生産性の低下を招くので、重合率は100%未満とすることがさらに好ましい。

このように、第二工程で重合率を80%以上とするために、重合温度100～200℃かつ滞在時間10～240分かつ重合開始剤量がビニル系モノマー10

0質量部に対して0.01～5質量部の範囲内で、重合温度と滞在時間と重合開始剤量を選択する。例えば、重合温度が下限である100℃の場合には、滞在時間を上限である240分、重合開始剤量に上限である5質量部として重合率を80%にすることができる。さらに、溶剤を添加して重合することにより、重合率を上記範囲内とすることもできる。

第二工程で使用される第2反応器には特に制限はなく、例えば、バッチ式槽型反応器、半連続式槽型反応器、連続式管型反応器などが使用できる。

第2反応器としてバッチ式槽型反応器を用いる場合には、槽型反応器に反応中間混合物と重合開始剤とを一括して仕込み、未反応ビニル系モノマーを重合する。このような重合方法では、重合が簡便である一方、重合が進行するとともに、重合開始剤量が減少するので、重合速度が遅い場合には未反応ビニル系モノマー量を十分少なくできないことがある。したがって、重合速度を速くするために、重合温度、重合開始剤量を上述した範囲内で調整することが好ましい。

また、第2反応器として半連続式槽型反応器を用いる場合には、槽型反応器に反応中間混合物を一括で仕込み、重合開始剤を槽型反応器に供給しながら重合する。このような重合方法によると、比較的重合速度が遅い場合でも、重合開始剤は逐次添加しているので枯渇することがなく、未反応ビニル系モノマーの量を十分少なくできる。その結果、生産性が向上し、コストが低下する。反応中間混合物と重合開始剤を槽型反応器に供給しながら重合する一般的な半連続式槽型反応器も、同様な理由から有効である。

また、第2反応器として連続式管型反応器を用いる場合には、管型反応器に反応中間混合物と重合開始剤とを連続的に供給して連続的に重合する。このような方法は、重合速度が速い場合に適している。また、この重合方法では、管型反応器の途中から重合開始剤をさらに添加し、重合率を向上させて未反応ビニル系モノマー量をさらに低減させることが好ましい。重合開始剤を添加して未反応ビニル系モノマー量をさらに低減させると、さらに生産性が向上し、コストがさらに低下する。

このように、第2反応器で使用される反応器はそれぞれに特徴を有しているため、目的に応じて反応器を選択することが好ましい。

第二工程が終了して、質量平均分子量が1500～10000のビニル系重合体を得ることができる。ビニル系重合体の質量平均分子量がこのような範囲であると、溶剤を使用しなくても粘度を下げることができ、塗料、粘着剤、コーティング剤などに好適に使用できる。一方、ビニル系重合体の質量平均分子量が1500未満であると、用途が少ない上に、重合装置が簡便でなくなる場合がある。また、10000を超えると、塗料、粘着剤、コーティング剤などの用途に適さなくなる。

上述した本発明によって、低分子量で、かつ重合率が高く、未反応モノマー量が少ないビニル系重合体を効率的に得ることができる。すなわち、塗膜表面のハジキ、発泡などが少なく、塗料、粘着剤、コーティング剤等の用途に適した低分子量ビニル系重合体を、特別な未反応モノマー除去装置などを使用することなく、低コストかつ高生産性で得ることができる。

その際、前記原料混合物には、重合開始剤がビニル系モノマー100質量部に対して0.01～12質量部の割合、さらに好ましくは0.1～10質量部の割合で含まれると、ビニル系重合体の分子量を低くし、重合率を高める効果が十分に発現するとともに、重合開始剤のコストを低く抑えることもできる。

また、前記原料混合物には、溶剤がビニル系モノマー100質量部に対して200質量部以下の割合、さらに好ましくは25～100質量部の割合で含まれると、重合時の粘度を小さくでき、溶剤への連鎖移動効果でビニル系重合体の分子量をさらに小さくできるので、安定してビニル系重合体を製造できる。その結果、低分子量ビニル系重合体の製造がさらに効率的となり、製造コストがさらに低下する。

また、前記第一工程での重合温度が200～280℃であると、熱開始ラジカル量がさらに増加して重合開始剤量を低減できる。また、副生成物の生成を抑制できる上に、解重合が抑制されて重合率をさらに高くでき、未反応ビニル系モノマーをさらに低減できる。

また、前記第一工程での重合率が80～98%になるようにビニル系モノマーを重合すると、高い生産性を維持したまま、第二工程での重合において生成する高分子量のビニル系重合体量を少なくできる。

また、前記第2反応器には、バッチ式槽型反応器を用い、特に重合開始剤を逐次添加しながら重合すると、比較的重合速度が遅い場合でも、未反応ビニル系モノマーを効率的に低減させることができる。一方、前記第2反応器には、連続式管型反応器を用いると、連続的に安定して重合できるので、第二工程の生産性をさらに向上させることができる。

また、前記原料混合物を予熱して第1反応器に連続的に供給すると、第一工程の重合温度を安定に制御できる。

また、前記ビニル系モノマーは、スチレン系モノマー及び／またはアクリル系モノマーであると、最終的に得られるビニル系重合体を塗料、粘着剤、コーティング剤などに好適に使用できる。

一方、本発明の熱硬化性被覆用組成物は、質量平均分子量が2000～7000でありエポキシ基を含有する、上述のビニル系重合体を主成分とし、残存ビニル基含有モノマー量が1質量%以下、樹脂固形分量が50～90質量%の重合体溶液(A)と、質量平均分子量が2000～7000でありカルボキシル基及び／又は酸無水物基を含有する、上述のビニル系重合体を主成分とし、残存ビニル基含有モノマー量が1質量%以下、樹脂固形分量が50～90質量%の重合体溶液(B)とを配合してなることを特徴とする。

なお、本明細書において、重合体溶液中の「主成分」とは、重合体溶液中の含有量が50質量%以上の成分であると定義する。

また、本発明の熱硬化性被覆用組成物において、重合体溶液(A)を構成するビニル系重合体のエポキシ当量が250～500g/eq、ガラス転移温度(T_g)が10～50℃であることが好ましい。また、このビニル系重合体が水酸基を有するビニル系単量体単位を有すると共に、水酸基当量が250～2500g/eqであることが好ましい。

また、重合体溶液(B)を構成するビニル系重合体の酸当量が250～500g/eq、ガラス転移温度(T_g)が20～70℃であることが好ましい。

なお、本明細書において、の「エポキシ当量」は、1当量のエポキシ基を有する樹脂のグラム数により定義され、「水酸基当量」は、1当量の水酸基を有する

樹脂のグラム数により定義されるものとする。また、「酸当量」は、1当量のカルボキシ基又は酸無水物基を有する樹脂のグラム数により定義されるものとする。

また、本発明の熱硬化性被覆用組成物において、組成物の総量100質量部に対して、重合体溶液(A)の配合量が10～85質量部、重合体溶液(B)の配合量が10～85質量部であると共に、重合体溶液(A)と重合体溶液(B)の合計配合量が50～99質量部であることが好ましい。また、本発明の熱硬化性被覆用組成物が補助硬化剤(C)をさらに含有するとともに、組成物の総量100質量部に対して、補助硬化剤(C)の含有量が1～50質量部であることが好ましい。

また、本発明の熱硬化性被覆用組成物において、重合体溶液(A)及び／又は重合体溶液(B)が、50～95質量部のモノマー成分と50～5質量部の溶剤とを反応容器中に連続供給し、150～300℃の範囲で反応させて得られたものであることが好ましい。

また、本発明の熱硬化性被覆用組成物において、重合体溶液(A)及び／又は重合体溶液(B)が、ビニル系単量体の総量100質量部に対して、重合開始剤を0.01～8質量部使用して得られたものであることが好ましい。

また、本発明の塗料は、以上の本発明の熱硬化性被覆用組成物からなることを特徴とする。

以下、本発明について詳細に説明する。

[熱硬化性被覆用組成物]

本発明の熱硬化性被覆用組成物は、エポキシ基含有ビニル系共重合体を主成分とする重合体溶液(A)と、カルボキシ基及び／又は酸無水物基含有ビニル系共重合体を主成分とする重合体溶液(B)とを配合してなるものである。

(重合体溶液(A))

重合体溶液(A)の主成分であるビニル系共重合体は、少なくともエポキシ基含有ビニル系単量体単位(a-1)を有するものである。

ここで、単量体単位(a-1)としては、グリシジル(メタ)アクリレート、

メチルグリシジル（メタ）アクリレート、3，4－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、グリシジルアリルエーテル、オキソシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、3－グリシジロキシプロピル（メタ）アクリレート、3－グリシジロキシブチル（メタ）アクリレート、4－グリシジロキシブチル（メタ）アクリレート、6－グリシジロキシヘキシル（メタ）アクリレート、8－グリシジロキシオクチル（メタ）アクリレート、9－グリシジロキシノニル（メタ）アクリレート、2－グリシジロキシエチル（メタ）アクリレート、2－グリシジロキシプロピル（メタ）アクリレート、2－グリシジロキシブチル（メタ）アクリレート等を例示することができる。これらは必要に応じて単独あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

ビニル系共重合体中のエポキシ基含有ビニル系単量体単位（ $a-1$ ）の含有量は、全単量体単位100質量％に対して、20～70質量％であることが好ましく、25～60質量％であることがより好ましい。エポキシ基含有ビニル系単量体（ $a-1$ ）の含有量が20質量％以上であれば、低温硬化性に優れた組成物が得られ、硬度や耐溶剤性が良好な塗膜が得られる。また、エポキシ基含有ビニル系単量体（ $a-1$ ）の含有量が70質量％以下であれば、貯蔵安定性に優れた組成物が得られると共に、耐熱黄変性が良好な塗膜が得られる。

また、ビニル系共重合体のエポキシ当量が250～500 g/eqであることが好ましく、270～480 g/eqであることがより好ましい。ビニル系共重合体のエポキシ当量が250 g/eq以上であれば、貯蔵安定性に優れた組成物が得られ、500 g/eq以下であれば、低温硬化性に優れた組成物が得られ、硬度が良好な塗膜が得られる。

また、ビニル系共重合体は、エポキシ基含有ビニル系単量体（ $a-1$ ）の他、水酸基を有するビニル系単量体単位（ $a-2$ ）を含有することが好ましい。ここで、水酸基を有するビニル系単量体単位（ $a-2$ ）の含有量は、全単量体単位100質量％に対して5～50質量％であることが好ましく、10～40質量％であることがより好ましい。水酸基を有するビニル系単量体単位（ $a-2$ ）の含有量が5質量％以上であれば、低温硬化性に優れた組成物が得られ、50質量％以下であれば、十分な相溶性を有し、低温硬化性に優れた組成物が得られると共に

、耐熱黄変性、耐水性が良好な塗膜が得られる。

また、ビニル系共重合体は、水酸基を有するビニル系単量体単位 (a-2) を含有すると共に、その水酸基当量が $250 \sim 2500 \text{ g/eq}$ であることが好ましく、 $350 \sim 1500 \text{ g/eq}$ であることがより好ましい。ビニル系共重合体の水酸基当量が 250 g/eq 以上であれば、十分な相溶性を有し、低温硬化性に優れた組成物が得られると共に、耐熱黄変性、耐水性に優れた塗膜が得られる。また、水酸基当量が 2500 g/eq 以下であれば、低温硬化性に優れた組成物が得られる。

ここで、ビニル系共重合体に用いて好適な水酸基を有するビニル系単量体単位 (a-2) としては、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル (メタ) アクリレート等のヒドロキシアルキル基を有する (メタ) アクリル酸エステル類、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートへの ϵ -カプロラクトン又は γ -ブチロラクトンの開環付加物 (例えば、ダイセル化学 (株) 製プラクセル F 単量体、UCC 社製トーン M 単量体等)、メタクリル酸へのエチレンオキシドの開環付加物、メタクリル酸へのプロピレンオキシドの開環付加物、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート又は2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートの2量体や3量体等の末端に水酸基を有する (メタ) アクリル酸エステル類、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、p-ヒドロキシスチレン等を例示することができる。これらは必要に応じて単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でも特に、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル (メタ) アクリレートが好適である。

また、ビニル系共重合体は、上記単量体単位 (a-1)、(a-2) に加えて、他のビニル系単量体単位 (a-3) を有するものであっても良い。なお、他のビニル系単量体単位 (a-3) の配合量は、単量体単位 (a-1)、(a-2) の必要量に応じて決定される。

他のビニル系単量体単位 (a-3) としては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、n-プロピル (メタ) アクリレート、n-ブチル (メタ) アクリレート、i-ブチル (メタ) アクリレート、t-ブチル (メタ) アクリレート、sec-ブチル (メタ) アクリレート、n-ペンチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、ウンデシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、トリデシル (メタ) アクリレート、テトラデシル (メタ) アクリレート、ペンタデシル (メタ) アクリレート、ヘキサデシル (メタ) アクリレート、ヘプタデシル (メタ) アクリレート、オクタデシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、2-ヘキシルデカニル (メタ) アクリレート等の直鎖状又は分岐状の脂肪族炭化水素置換基を有する (メタ) アクリル酸エステル類、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ノルボルニル (メタ) アクリレート、イソボロニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート等の脂環式炭化水素置換基を有する (メタ) アクリル酸エステル類、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-フェニルスチレン等のスチレン誘導体類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のエチレン性不飽和ニトリル類、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド等のN-アルコキシ置換アミド類、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート等のビニル塩基性単量体類、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル等の不飽和脂肪族二塩基酸ジアルキルエステル類等を例示することができる。これらは必要に応じて単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

これらの中でも、n-ブチル (メタ) アクリレート、i-ブチル (メタ) アクリレート、t-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アク

リレート、ドデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボロニル（メタ）アクリレート、スチレンが好適である。これらの中でも特に、平滑性に優れた塗膜が得られることから、i-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレートが好適である。また、硬度の高い塗膜が得られることから、スチレン、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボロニル（メタ）アクリレートが好適である。

また、本発明の熱硬化性被覆用組成物において、エポキシ基を含有するビニル系共重合体の質量平均分子量は2000～7000とする。また、質量平均分子量は2100～5000であることが好ましく、2200～4800であることがより好ましい。このビニル系共重合体の質量平均分子量が2000以上であれば、低温硬化性に優れた組成物が得られ、7000以下であれば比較的粘度となるため、低粘度で且つ高固形分の塗料材料として好適な組成物が得られる。

また、ビニル系共重合体のガラス転移温度（ T_g ）が10～50℃であることが好ましく、15～49℃であることがより好ましい。ガラス転移温度が10℃以上であれば、硬度、耐擦傷性が良好な塗膜が得られ、50℃以下であれば、塗膜の靱性、貯蔵安定性に優れた組成物が得られる。

また、本発明においては、重合体溶液（A）の総量100質量％に対して、残存未反応ビニル基含有モノマー量を1質量％以下とする。また、残存未反応ビニル基含有モノマー量は0.5質量％以下であることが好ましい。

未反応モノマーが多量に残存していると、塗膜形成時に表面ハジキが発生したり、気泡が発生してピンホールが発生する等によって、均一な塗膜を形成することが難しくなると共に、塗膜物性が悪化する恐れがあるが、残存未反応ビニル基含有モノマー量が1質量％以下であれば、かかる恐れはなく、塗膜形成時に表面ハジキの少ない組成物が得られ、均一な塗膜が得られる。

また、重合体溶液（A）の樹脂固形分量は50～90質量％とする。また、樹脂固形分量は55～85質量％であることが好ましく、60～80質量％であることがより好ましい。重合体溶液（A）の樹脂固形分量が50質量％以上であれ

ば、使用溶剂量が少なくハイソリッド化に対応可能であり、90質量%以下であれば、共重合体溶液の粘度が十分に低く、取扱いが容易となる。

また、重合体溶液(A)は、ビニル系単量体の総量100質量部に対して、重合開始剤量を0.01~8質量部、好ましくは0.1~4質量部、より好ましくは0.2~3.5質量部として、製造されたものであることが望ましい。製造時(重合時)に使用される重合開始剤量が0.01質量部以上であれば、重合体の低分子量化が容易になるため、低粘度で且つ高固形分の塗料材料として好適な組成物が得られると共に、均一で外観が良好な塗膜が得られる。また、使用される重合開始剤量が8質量部以下であれば、耐熱黄変性、耐酸性、耐水性、耐溶剤性、耐候性、靱性、耐擦傷性、硬度が良好な塗膜が得られる。

(重合体溶液(B))

重合体溶液(B)の主成分であるビニル系共重合体は、少なくともカルボキシル基及び/又は酸無水物基を有するビニル系単量体単位(b-1)を有するものである。このような重合体溶液(B)を配合することにより、ビニル系共重合体中のカルボキシル基及び/又は酸無水物基と、重合体溶液(A)中のビニル系共重合体が有するエポキシ基や水酸基とを架橋反応させ硬化させることができる。

ここで、カルボキシル基及び/又は酸無水物基を含有するビニル系単量体単位(b-1)としては、メタクリル酸、アクリル酸、クロトン酸、ビニル安息香酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸等のカルボキシル基含有 α , β -不飽和ビニル系単量体類、 β -(メタ)アクリロキシエチルアシッドサクシネート、 β -(メタ)アクリロキシエチルアシッドマレエート、 β -(メタ)アクリロキシエチルアシッドフタレート、 β -(メタ)アクリロキシエチルヘキサヒドロフタレート、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルアシッドサクシネート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートへの ϵ -カプロラク톤又は γ -ブチロラク톤の開環付加物(例えば、ダイセル化学(株)製プラクセルF単量体、UCC社製トーンM単量体等)の末端水酸基を無水コハク酸や無水フタル酸又は無水ヘキサヒドロフタル酸でエステル化して末端にカルボキシル基を導入したコハク酸モノエステルやフタル酸モノエステル又は無水ヘキサヒドロフタル酸モノエステル

等のカプロラクトン変性水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルと酸無水物化合物との半エステル化反応生成物等の長鎖カルボキシル基含有ビニル系単量体類、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、2, 3-ジメチル無水マレイン酸等の α , β -ジカルボン酸無水物基を有するビニル系単量体、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル、イタコン酸モノオクチル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノ-2-エチルヘキシル、シトラコン酸モノエチル等のジカルボン酸モノエステル基を有するビニル系単量体等を例示することができる。これらは必要に応じて単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

特に、 α , β -ジカルボン酸無水物基を有する単量体単位と α , β -ジカルボン酸無水物基のモノエステル化基を有する単量体単位を共存させることが好ましい。なお、かかる重合体は以下のようにして得ることができる。

例えば、 α , β -ジカルボン酸無水物基を有する単量体と後述する他のビニル系単量体（b-2）を共重合した後、その酸無水物基を部分的にアルカノールで開環することにより、酸無水物基とそのモノエステル化基を共存させることができ、 α , β -ジカルボン酸無水物基を有する単量体単位と α , β -ジカルボン酸無水物基のモノエステル化基を有する単量体単位を有する重合体を得ることができる。この方法では、添加するアルカノールの量を調整するなどして、残存させる酸無水物基量を調整することができる。

ここで、酸無水物基をモノエステル化するために用いて好適なアルカノールとしては、メタノール、エタノール、i-プロパノール、t-ブタノール、i-ブタノール、n-ブタノール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、アセトール、プロパギルアルコール、アリルアルコール等を例示することができる。これらは必要に応じて単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。また、これらの中でもメタノール、エタノールが好適である。また、酸無水物基のモノエステル化は、必要に応じてテトラブチルアンモニウム等の第4級アンモニウム塩類やトリエチルアミン等の第3級アミン類等の反応触媒を併用して行うことができる。

また、 α , β -ジカルボン酸無水物基を有する単量体と α , β -ジカルボン酸

無水物基のモノエステル化基を有する単量体と後述する他のビニル系単量体（b-2）を共重合することによっても、 α 、 β -ジカルボン酸無水物基を有する単量体単位と α 、 β -ジカルボン酸無水物基のモノエステル化基を有する単量体単位を有する重合体を得ることができる。

ビニル系重合体において、全単量体単位100質量%に対して、カルボキシ基及び／又は酸無水物基を有するビニル系単量体単位（b-1）の含有量は、10～70質量%であることが好ましく、17～60質量%であることがより好ましく、20～55質量%であることが特に好ましい。単量体単位（b-1）の含有量が10質量%以上であれば、低温硬化性に優れた組成物が得られ、60質量%以下であれば、貯蔵安定性に優れた組成物が得られると共に、耐水性に優れた塗膜が得られる。

また、ビニル系共重合体の酸当量が250～500 g/e qであることが好ましく、270～480 g/e qであることがより好ましい。ビニル系重合体の酸当量が250 g/e q以上であれば、貯蔵安定性に優れた組成物が得られると共に、耐水性に優れた塗膜が得られる。また、酸当量が500 g/e q以下であれば、低温硬化性に優れた組成物が得られる。

また、ビニル系共重合体は、上記のカルボキシ基及び／又は酸無水物基を有するビニル系単量体単位（b-1）に加えて、他のビニル系単量体単位（b-2）を含有するものであっても良い。他のビニル系単量体単位（b-2）の配合量は、上記単量体単位（b-1）の必要量に応じて決定される。

他のビニル系単量体単位（b-2）としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、i-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、sec-ブチル（メタ）アクリレート、n-ペンチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート、ペンタデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、ヘプタデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）

）アクリレート、2-ヘキシルデカニル（メタ）アクリレート等の直鎖状又は分岐状の脂肪族炭化水素置換基を有する（メタ）アクリル酸エステル類、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ノルボルニル（メタ）アクリレート、イソボロニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート等の脂環式炭化水素置換基を有する（メタ）アクリル酸エステル類、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-フェニルスチレン等のスチレン誘導体類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のエチレン性不飽和ニトリル類、*N*-メトキシメチルアクリルアミド、*N*-エトキシメチルアクリルアミド、*N*-ブトキシメチルアクリルアミド等の*N*-アルコキシ置換アミド類、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のビニル塩基性単量体類、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル等の不飽和脂肪族二塩基酸ジアルキルエステル類等を例示することができる。これらは必要に応じて単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

また、ビニル系単量体単位（*b*-1）として酸無水物基を有する単量体を用いない場合は、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル類、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートへの ϵ -カプロラクトン又は γ -ブチロラクトンの開環付加物（例えば、ダイセル化学（株）製プラクセルF単量体、UCC社製トーンM単量体等）、メタクリル酸へのエチレンオキシドの開環付加物、メタクリル酸へのプロピレンオキシドの開環付加物、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート又は2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートの2量体や3量体等の末端に水酸基を

有する（メタ）アクリル酸エステル類、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、*p*-ヒドロキシスチレン等の他の水酸基含有ビニル系単量体類等を用いることもできる。これらは必要に応じて単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

これらの中でも、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボロニル（メタ）アクリレート、スチレンが好適である。これらの中でも、平滑性に優れた塗膜が得られることから、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレートが好適である。また、硬度の高い塗膜が得られることから、スチレン、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボロニル（メタ）アクリレートが好適である。

本発明において、カルボキシル基及び／又は酸無水物基を含有するビニル系重合体の質量平均分子量は2000～7000とする。また、質量平均分子量は2100～6900であることが好ましく、2200～5000であることがより好ましい。ビニル系重合体の質量平均分子量が2000以上であれば、低温硬化性に優れた組成物が得られ、7000以下であれば比較的 low 粘度となるため、低粘度で且つ高固形分の塗料材料として好適な組成物が得られ、また貯蔵安定性に優れた組成物が得られる。

また、ビニル系重合体のガラス転移温度（*T_g*）が20～70℃であることが好ましく、25～69℃であることがより好ましい。ガラス転移温度が20℃以上であれば、硬度、耐擦傷性が良好な塗膜が得られ、70℃以下であれば、靱性に優れた塗膜が得られる。

また、本発明において、重合体溶液（B）の総量100質量％に対して、残存未反応ビニル基含有モノマー量を1質量％以下とする。また、残存未反応ビニル基含有モノマー量は0.5質量％以下であることが好ましい。残存未反応ビニル基含有モノマー量が1質量％以下であれば、塗膜形成時に表面ハジキの少ない組

成物が得られ、均一な塗膜が得られる。

また、重合体溶液（B）の樹脂固形分量は50～90質量%とする。また、樹脂固形分量は55～85質量%であることが好ましく、60～80質量%であることがより好ましい。重合体溶液（B）の樹脂固形分量が50質量%以上であれば、使用溶剂量が少なくハイソリッド化に対応可能であり、90質量%以下であれば、共重合体溶液の粘度が十分に低く、取扱いが容易となる。

また、ビニル系共重合体は、ビニル系単量体の総量100質量部に対して、重合開始剤量を0.01～8質量部、好ましくは0.1～4質量部、より好ましくは0.2～3.5質量部として、製造されたものであることが望ましい。製造時（重合時）に使用される重合開始剤量が0.01質量部以上であれば、重合体の低分子量化が容易になるため、低粘度で且つ高固形分の塗料材料として好適な組成物が得られると共に、均一で外観が良好な塗膜が得られる。また、使用される重合開始剤量が8質量部以下であれば、耐熱黄変性、耐酸性、耐水性、耐溶剤性、耐候性、靱性、耐擦傷性、硬度が良好な塗膜が得られる。

（重合体溶液（A）、重合体溶液（B）の製造方法）

本発明の熱硬化性被覆用組成物に用いる重合体溶液（A）及び、重合体溶液（B）は、溶液重合法、塊状重合法、乳化重合法等の既知の重合法により製造することができるが、中でも溶液重合法を採用することが好ましい。

また、溶液重合法の中でも、製造コストや生産効率に優れると共に、耐酸性、耐熱黄変性に優れた塗膜が得られることから、モノマー成分と溶剤との混合物を反応容器中に連続供給する連続重合方式で溶液重合を行い、未反応モノマーを分離することなく処理することにより製造する方法が好適であり、上述の条件で製造するのが特に好ましい。

なお、連続重合方式を採用する場合、溶剤の他、重合開始剤及び必要に応じて重合連鎖移動剤の存在下でビニル系単量体混合物を共重合させる。ここで、モノマー成分と溶剤との総量100質量部に対して、モノマー成分の配合量を50～95質量部、溶剤の配合量を50～5質量部として反応させることが好ましい。

連続重合方式を採用した場合に用いて好適な溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の

ケトン類、酢酸エチル、酢酸-*n*-ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類等を例示することができる。また、共重合体（B）の構成単位に、 α 、 β -ジカルボン酸無水物基を有する単量体が含まれない場合には、イソプロパノール、*n*-ブタノール等のアルコール類等も用いることができる。

また、用いて好適な重合開始剤としては公知の重合開始剤を用いることができ、2, 2-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロペルオキシド、ラウリルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキ-2-エチルヘキサノエート等を例示することができる。

また、連続重合方式を採用する場合、150～300℃の温度で、かつ1～30分の滞在時間で連続重合を行うことが好ましい。150℃以上で連続重合を行うことにより、製造される共重合体溶液中の残存モノマー量を低減することができる。その結果、塗膜形成時に表面ハジキの少ない組成物を得ることができ、均一な塗膜を形成することができる。また、300℃以下で連続重合を行うことにより、生成される共重合体の熱分解を抑制することができる。

また、1分以上の滞在時間で連続重合を行うことにより、製造される共重合体溶液中の残存モノマー量を低減することができる。その結果、塗膜形成時に表面ハジキの少ない組成物を得ることができ、均一な塗膜を形成することができる。また、30分以下の滞在時間で連続重合を行うことにより、共重合体の熱による変質、劣化を抑制することができるため、塗膜の耐酸性や耐熱黄変性を向上させることができる。

本発明の熱硬化性被覆用組成物においては、組成物の総量100質量部に対して、重合体溶液（A）の配合量が10～85質量部、重合体溶液（B）の配合量が10～85質量部であることが好ましい。また、重合体溶液（A）の配合量が20～80質量部、重合体溶液（B）の配合量が20～80質量部であることがより好ましい。このように重合体溶液（A）と重合体溶液（B）を配合することにより、低温硬化性に優れた組成物が得られ、硬度、耐酸性、耐溶剤性が良好な

塗膜が得られる。

また、本発明の熱硬化性被覆組成物において、組成物の総量 100 質量部に対して、重合体溶液 (A) と重合体溶液 (B) の合計配合量が 50～99 質量部であることが好ましい。また、重合体溶液 (A) と重合体溶液 (B) の合計配合量が 60～98 質量部であることが好ましい。重合体溶液 (A) と重合体溶液 (B) の合計配合量が 50 質量部以上であれば、耐酸性、架橋密度、耐候性、耐水性、外観等が良好な塗膜が得られる。

また、本発明の熱硬化性被覆用組成物には、得られる塗膜の架橋密度や外観のさらなる向上のために、必要に応じてエポキシ基、カルボキシル基、酸無水物基、水酸基のうち少なくとも 1 種と反応する官能基を有する化合物又は樹脂からなる補助硬化剤 (C) を添加しても良い。

補助硬化剤 (C) の添加量は組成物の総量 100 質量部に対して、1～50 質量部とすることが好ましく、2～40 質量部とすることがより好ましい。補助硬化剤 (C) の添加量が 1 質量部以上であれば、得られる塗膜の架橋密度や外観の向上効果が得られ、50 質量部以下であれば、貯蔵安定性に優れた組成物が得られ、耐酸性や耐熱黄変性が良好な塗膜が得られる。

ここで、補助硬化剤 (C) としては、メラミン系樹脂やブロックイソシアネート系樹脂の他、グリシジルエーテル化合物、グリシジルエステル化合物、脂環式エポキシ化合物等のエポキシ化合物類、アジピン酸、フタル酸等の多塩基酸化合物類、分子中にカルボキシル基を有するソリッド酸価 50～200 mg KOH/g (すなわち酸当量 280～1120 g/eq) のポリエステル樹脂等を例示することができる。これらは単独であるいは 2 種類以上を組み合わせる用いることができる。

また、本発明の熱硬化性被覆用組成物において、重合体溶液 (A) 中のビニル系共重合体が有するエポキシ基と、重合体溶液 (B) 中のビニル系共重合体が有するカルボキシル基のモル比 (エポキシ基/カルボキシル基) が、1/5～5/1 であることが好ましく、1/4～4/1 であることがより好ましく、1/3～3/1 であることが特に好ましい。かかる構成とした場合には、前述の補助硬化剤 (C) を併用しなくても、塗膜形成時の未反応の官能基が少なくなるため、架

橋密度が高く、耐水性、耐候性等に優れた塗膜が得られる。

本発明の熱硬化性被覆用組成物には、硬化性を向上させることを目的として、硬化触媒を添加することもできる。硬化触媒としては、酸基とエステル基のエステル化反応に用いられる、4級アンモニウム塩や4級ホスホニウム塩等の公知の触媒を用いることができる。具体的には、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、ベンジルトリフェニルホスホニウムブロマイド等が挙げられる。

また、本発明の熱硬化性被覆用組成物には、貯蔵安定性を向上させることを目的として、必要に応じて、スルホン酸系やリン酸系に代表される酸性化合物あるいはそれらのブロック化物を添加しても良い。これらの具体例としては、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、及びこれらのアミンブロック化物、モノアルキルリン酸、ジアルキルリン酸、モノアルキル亜リン酸等が挙げられる。

また、本発明の熱硬化性被覆用組成物には、有機ベントン、ポリアミド、マイクロゲル、繊維素系樹脂等のレオロジー調節剤や、シリコーンに代表される表面調整剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、垂れ止め剤等の添加剤を、必要に応じて適宜配合することができる。

[塗料]

本発明の塗料は、以上の本発明の熱硬化性被覆用組成物により構成されたものであり、自動車のトップコート用として好適なものである。

なお、本発明の塗料を自動車のトップコート用として用いる場合、ベースコートには、本発明の塗料を用いても良いし、公知のベースコート用塗料を用いても良い。

公知のベースコート用塗料としては、アクリル-メラミン系等の熱硬化性樹脂を用いたものが挙げられる。例えば、アクリル-メラミン系等の熱硬化性樹脂、揮発性の有機溶剤からなる希釈剤、アミノ樹脂やポリイソシアネート化合物等からなる硬化剤、アルミニウムペースト、マイカ、リン片状酸化鉄等の光輝剤、酸

化チタン、カーボンブラック、キナクリドン等の無機顔料又は有機顔料、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、セルロース樹脂等の添加樹脂、表面調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等の添加剤等からなるベースコート用塗料が知られている。

ベースコートとトップコートの塗装方法としては、ベースコート用塗料を塗装した後焼成硬化せずに、トップコート用塗料（本発明の塗料）を塗装し、双方の塗膜を同時に硬化させる、いわゆる２コート１バーク硬化方式を採用することが好ましい。

但し、ベースコートとして水性塗料を用いる場合には、良好な外観を得ることができることから、トップコートを塗装する前にあらかじめベースコートを60～100℃にて1～10分程度加熱し半硬化しておくことが好ましい。水性のベース塗料としては、例えば、米国特許第5,151,125号、米国特許第5,183,504号等に記載されているものを例示できる。

本発明の熱硬化性被覆用組成物及び塗料は、特定のエポキシ基含有ビニル系共重合体を主成分とする重合体溶液（A）と、特定のカルボキシル基及び／又は酸無水物基含有ビニル系共重合体を主成分とする重合体溶液（B）とを配合してなるものであるので、低温硬化性、貯蔵安定性に優れると共に、塗膜形成時に表面ハジキが少なく、硬度、靱性、架橋密度、耐酸性、耐熱黄変性、耐候性、耐水性、耐溶剤性、耐擦傷性等が良好な塗膜を形成でき、自動車のトップコート用塗料等として好適なものである。また、本発明の熱硬化性被覆用組成物及び塗料は、ハイソリッド化にも対応可能であり、環境面からも好適なものである。

実施例

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。・ビニル系重合体の評価項目及び評価方法

（実施例1～9、比較例1）

<分子量測定>

分子量は、下記のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定した。なお、ポリスチレン標準試料としては、下記のような分子量が6200000～5000のもの（合計12種類；いずれも東ソー社製）を用いており、分

子量はポリスチレン換算して求めた。

商品名	分子量
F-700	6200000
F-228	2800000
F-128	1100000
F-80	707000
F-40	354000
F-20	189000
F-10	98900
F-4F	37200
F-1	983.0
A-5000	5870
A-1000	870
A-500	500 (GPC)

GPC装置：東ソー社製、商品名：HCL-8020

カラム：東ソー社製、TSK Gel GMHXL（内径7.8mm×長さ30cm）2本、TSK guardculmn HXL-H（内径6.0mm×長さ4.0cm）1本

移動相：テトラヒドロフラン

サンプル注入量：0.1ml

サンプル濃度：1mg/ml

流速：1.0ml/min

検出器は示差屈折率計（RI）を使用した。

<未反応モノマー量の測定>

アセトン約10gに、溶剤および未反応モノマーを含むビニル系重合体混合物約0.5gを溶解し、内標準として酢酸ブチルを加えて測定サンプルとした。この測定サンプルについて、2種類のカラムを備えたガスクロマトグラフィ装置（島津製作所社製、GC-14A）を用いて下記条件にて未反応モノマー量を測定した。

カラム：S U P E L C O 製 S P B - 5

注入量：1 μ L

インジェクション温度：1 5 0 $^{\circ}$ C

検出器温度：1 9 0 $^{\circ}$ C

カラム温度：5 0 $^{\circ}$ C で 1 分間保持した後、毎分 1 0 $^{\circ}$ C で 1 8 0 $^{\circ}$ C まで昇温した後、1 0 分間保持。

カラム：S U P E L C O 製 W A X - 1 0

注入量：1 μ L

インジェクション温度：1 5 0 $^{\circ}$ C

検出器温度：1 9 0 $^{\circ}$ C

カラム温度：5 0 $^{\circ}$ C で 1 分間保持した後、毎分 1 0 $^{\circ}$ C で 1 8 0 $^{\circ}$ C まで昇温した後、1 0 分間保持。

<重合率、固形分率算出>

重合率は、上述した未反応モノマー量の測定で未反応モノマー量を求め、下記式（１）または式（２）によって算出した。なお、式（１）は溶剤を含まない場合であり、式（２）は溶剤を含む場合である。

また、固形分率は、上述した未反応モノマー量の測定で未反応モノマー量を求め、下記式（３）または式（４）によって算出した。なお、式（３）は溶剤を含まない場合であり、式（４）は溶剤を含む場合である。

重合率 = $\{ 1 - (\text{未反応モノマーの質量}) / (\text{重合体混合物の質量} - \text{重合開始剤の質量}) \} \times 100$ （１）

重合率 = $\{ 1 - (\text{残存モノマーの質量}) / (\text{重合体混合物の質量} - \text{溶剤の質量} - \text{重合開始剤の質量}) \} \times 100$ （２）

固形分率 = $\{ 1 - (\text{残存モノマーの質量}) / (\text{重合体混合物の質量}) \} \times 100$ （３）

固形分率 = $\{ 1 - (\text{残存モノマーの質量} + \text{溶剤の質量}) / (\text{重合体混合物の質量}) \} \times 100$ （４）

[実施例 1]

第一工程では、攪拌翼、原料供給ライン、重合物拔出ライン、窒素加圧ライン

、温調装置を備えた連続式槽型反応器を用いた。スチレン 20 質量部、メチルメタクリレート 35 質量部、*n*-ブチルメタクリレート 5 質量部、グリシジルメタクリレート 40 質量部に、重合開始剤としてジターシャリーブチルパーオキシド（商品名：パーブチルD、日本油脂（株）製）2 質量部を添加した原料混合物を、200℃、1.0 MPa に保たれた第1反応器に滞在時間が15分となるように連続的に供給し、重合して反応中間混合物を生成させた。それと同時に、第1反応器内から反応中間混合物をギアポンプで連続的に抜き出した。

得られた反応中間混合物に含まれるビニル系重合体（以下、中間ビニル系重合体という）の分子量をGPCで測定したところ、質量平均分子量は3100であり、反応中間混合物のガスクロマトグラフィーで測定した固形分率は95.8%であり、重合率は95.7%であった。

上記の中間ビニル系重合体102（開始剤の質量を全量に加えるのを忘れていたため、以下、全て開始剤の質量を加えます。）質量部を含む反応中間混合物を、攪拌翼、温調装置を備えた第2反応器である槽型反応器に仕込み、重合開始剤としてジターシャリーブチルパーオキシド（商品名：パーブチルD、日本油脂（株）製）1質量部を加え、160℃で1時間保持して第二工程の重合を行ってビニル系重合体混合物を得た。

このようにして得られたビニル系重合体混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、固形分率は99.2%であり、重合率は99.2%であった。また、ビニル系重合体の分子量をGPCで測定したところ質量平均分子量は3300であった。

[実施例2]

第一工程では、実施例1と同様の装置を用いた。スチレン 20 質量部、メチルメタクリレート 35 質量部、*n*-ブチルメタクリレート 5 質量部、グリシジルメタクリレート 40 質量部、トルエン 20 質量部に、重合開始剤としてジターシャリーブチルパーオキシド（商品名：パーブチルD、日本油脂（株）製）2 質量部を添加した原料混合物を、200℃、1.0 MPa に保たれた第1反応器に滞在時間が10分となるように連続的に供給し、重合して反応中間混合物を生成さ

せた。それと同時に、第1反応器内から反応中間混合物をギアポンプで連続的に抜き出した。

得られた中間ビニル系重合体の分子量をGPCで測定したところ、重量平均分子量は2600であり、反応中間混合物のガスクロマトグラフィーで測定した固形分率は79.5%であり、重合率は95.0%であった。

上記の中間ビニル系重合体122質量部を含む反応中間混合物を、攪拌翼、温調装置を備えた槽型反応器に仕込み、重合開始剤としてジターシャリーブチルパーオキサイド（商品名：パーブチルD、日本油脂（株）製）1質量部を加え、160℃で1時間保持して第二工程の重合を行ってビニル系重合体混合物を得た。このようにして得られたビニル系重合体混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、固形分率は83.0%、重合率は99.1%であり、ビニル系重合体のGPCで測定した質量平均分子量は2700であった。

[実施例3]

実施例2と同様の方法により第1反応器で得られた中間ビニル系重合体~~120~~122質量部を含む反応中間混合物に、重合開始剤としてジターシャリーブチルパーオキサイド（商品名：パーブチルD、日本油脂（株）製）1質量部を加え、滞在時間が30分となるように第2反応器である管型反応器に連続的に供給し、連続的に重合して第二工程を行ってビニル系重合体混合物を得た。管型反応器のジャケット温度は180℃とした。このようにして得られたビニル系重合体混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、固形分率は82.5%、重合率は98.5%であり、ビニル系重合体のGPCで測定した質量平均分子量は2700であった。

[実施例4]

実施例2と同様の方法により第1反応器で得られた中間ビニル系重合体~~120~~122質量部を含む反応中間混合物に、重合開始剤としてジターシャリーブチルパーオキサイド（商品名：パーブチルD、日本油脂（株）製）0.5質量部を加え、滞在時間が30分となるように管型反応器に連続的に供給した。さらに、ジ

ターシャリーブチルパーオキサイド（商品名：パーブチルD、日本油脂（株）製）0.5質量部とトルエン0.5質量部との混合物を、上述の重合成分~~1-2-0-1~~22質量部に対して1質量部の割合で管型反応器の中間点から連続的に供給して重合してビニル系重合体混合物を得た。管型反応器のジャケット温度は180℃とした。このようにして得られたビニル系重合体混合物をガスクロマトグラフィで分析したところ、固形分率は82.8%、重合率は98.9%であり、ビニル系重合体のGPCで測定した質量平均分子量は2600であった。

[実施例5]

第一工程では実施例1と同様の装置を用いた。スチレン20質量部、n-ブチルメタクリレート20質量部、2-エチルヘキシルアクリレート10質量部、4-ヒドロキシブチルアクリレート20質量部、グリシジルメタクリレート30質量部、溶剤として芳香族炭化水素混合物（商品名：ソルベッソ150、エクソン化学（株）製）20質量部に、重合開始剤としてジターシャリーヘキシルパーオキサイド（商品名：パーヘキシルD、日本油脂（株）製）5質量部を添加した原料混合物を60℃に予熱して、240℃、2.0MPaに保たれた第1反応器に滞在時間が5分となるように供給して重合して反応中間混合物を生成させた。それと同時に、第1反応器から反応中間混合物をギアポンプで連続的に抜き出した。

得られた中間ビニル系重合体の分子量をGPCで測定したところ、重量平均分子量は2100であり、反応中間混合物のガスクロマトグラフィで測定した固形分率は77.6%であり、重合率は92.0%であった。

上記の中間ビニル系重合体~~1-2-0-1~~25質量部を含む反応中間混合物を、攪拌翼、温調装置を備えた槽型反応器に仕込み、重合開始剤としてジターシャリーヘキシルパーオキサイド（商品名：パーヘキシルD、日本油脂（株）製）1質量部を加え、160℃で1時間保持して第二工程の重合を行ってビニル系重合体混合物を得た。このようにして得られたビニル系重合体混合物をガスクロマトグラフィで分析したところ固形分率は82.5%、重合率は98.0%であり、ビニル系重合体のGPCで測定した質量平均分子量は2200であった。

[実施例 6]

第一工程では、実施例 1 と同様の装置を用いた。スチレン 30 質量部、2-エチルヘキシルアクリレート 15 質量部、4-ヒドロキシエチルメタクリレート 15 質量部、グリシジルメタクリレート 40 質量部、溶剤としてソルベッソ（商標）150（エクソン化学製）芳香族炭化水素混合物（商品名：ソルベッソ 150、エクソン化学（株）製）40 質量部に、重合開始剤としてジターシャリーヘキシルパーオキサイド（商品名：パーヘキシル D、日本油脂（株）製）1 質量部添加した原料混合物を 100℃に予熱して、240℃、2.0 MPa に保たれた第 1 反応器に滞在時間が 5 分となるように連続的に供給して重合した。それと同時に、第 1 反応器から反応中間混合物をギアポンプで連続的に抜き出した。

得られた中間ビニル系重合体を GPC で測定したところ、質量平均分子量は 2300 であり、反応中間混合物のガスクロマトグラフィーで測定した固形分率は 68.7% であり、重合率は 95.9% であった。

上記の中間ビニル系重合体 141 質量部を含む反応中間混合物を、攪拌翼、温調装置を備えた槽型反応器に仕込み、重合開始剤としてジターシャリーヘキシルパーオキサイド（商品名：パーヘキシル D、日本油脂（株）製）1 質量部を加え、160℃で 1 時間保持して第二工程の重合を行ってビニル系重合体混合物を得た。このようにして得られたビニル系重合体混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ、固形分率は 70.5%、重合率は 98.1% であり、ビニル系重合体の GPC で測定した質量平均分子量は 2500 であった。

[実施例 7]

第一工程では、実施例 1 と同様の装置を用いた。スチレン 20 質量部、n-ブチルメタクリレート 20 質量部、2-エチルヘキシルアクリレート 15 質量部、イソボロニルアクリレート 10 質量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 34 質量部、メタクリル酸 1 質量部に、重合開始剤としてジターシャリーヘキシルパーオキサイド（商品名：パーヘキシル D、日本油脂（株）製）2 質量部を添加した原料混合物を 240℃、2.0 MPa に保たれた第 1 反応器に滞在時間が 17 分となるように供給して重合して反応中間混合物を生成させた。それと同時に

、第1反応器から反応中間混合物をギアポンプで連続的に抜き出した。

得られた中間ビニル系重合体混合物の分子量をGPCで測定したところ、重量平均分子量は2000であり、反応中間混合物のガスクロマトグラフィーで測定した固形分率は92.6%であり、重合率は92.5%であった。

上記の中間ビニル系重合体102質量部を含む反応中間混合物を、攪拌翼、温調装置を備えた槽型反応器に仕込み、重合開始剤としてジターシャリーヘキシルパーオキサイド（商品名：パーヘキシルD、日本油脂（株）製）0.5質量部、芳香族炭化水素混合物（商品名：スーパーゾール1500、新日本石油化学（株）製）30質量部を加え、160℃で1時間保持して第二工程の重合を行ってビニル系重合体混合物を得た。このようにして得られたビニル系重合体混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ固形分率は75.5%、重合率は97.5%であり、ビニル系重合体のGPCで測定した重量平均分子量は2200であった。

[実施例8]

第一工程では、実施例1と同様の装置を用いた。スチレン30質量部、イソブチルアクリレート15質量部、2-エチルヘキシルメタクリレート20質量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート14質量部、4-ヒドロキシブチルアクリレート20質量部、メタクリル酸1質量部、溶剤としてスーパーゾール1500（三菱商事ケミカル製）30質量部に、重合開始剤としてジターシャリーヘキシルパーオキサイド（商品名：パーヘキシルD、日本油脂（株）製）2質量部を添加した原料混合物を240℃、2.0MPaに保たれた第1反応器に滞在時間が17分となるように供給して重合して反応中間混合物を生成させた。それと同時に、第1反応器から反応中間混合物をギアポンプで連続的に抜き出した。

得られた中間ビニル系重合体の分子量をGPCで測定したところ、重量平均分子量は1500であり、反応中間混合物のガスクロマトグラフィーで測定した固形分率は69.3%であり、重合率は89.5%であった。

上記の中間ビニル系重合体132質量部を含む反応中間混合物を、攪拌翼、温調装置を備えた槽型反応器に仕込み、重合開始剤としてジターシャリーヘキシル

パーオキサイド（商品名：パーヘキシルD、日本油脂（株）製）0.5質量部を加え、160℃で1時間保持して第二工程の重合を行ってビニル系重合体混合物を得た。このようにして得られたビニル系重合体混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ固形分率は75.8%、重合率は98.0%であり、ビニル系重合体のGPCで測定した質量平均分子量は1800であった。

〔実施例9〕

第一工程では、実施例1と同様の装置を用いた。スチレン30質量部、n-ブチルメタクリレート40質量部、2-エチルヘキシルメタクリレート10質量部、溶剤として芳香族炭化水素混合物（商品名：スーパーゾール1500、新日本石油化学（株）製）20質量部に、重合開始剤としてジターシャリーヘキシルパーオキサイド（商品名：パーヘキシルD、日本油脂（株）製）3質量部を添加した原料混合物と、無水マレイン酸20部、エチルー3-エトキシプロピオネート10質量部からなる原料混合物とを50℃に予熱して溶解させ、250℃、2.0MPaに保たれた第1反応器に滞在時間が10分となるように供給して重合して反応中間混合物を生成させた。それと同時に、第1反応器から反応中間混合物をギアポンプで連続的に抜き出した。

得られた中間ビニル系重合体の分子量をGPCで測定したところ、重量平均分子量は2300であり、反応中間混合物のガスクロマトグラフィーで測定した固形分率は67.9%であり、重合率は87.3%であった。

上記の中間ビニル系重合体133質量部を含む反応中間混合物を、攪拌翼、温調装置を備えた槽型反応器に仕込み、重合開始剤としてジターシャリーヘキシルパーオキサイド（商品名：パーヘキシルD、日本油脂（株）製）1質量部を加え、160℃で1時間保持して第二工程の重合を行ってビニル系重合体混合物を得た。このようにして得られたビニル系重合体混合物をガスクロマトグラフィーで分析したところ固形分率は74.8%、重合率は96.2%であり、ビニル系重合体のGPCで測定した質量平均分子量は2600であった。

〔比較例 1〕

第一工程では、実施例 1 と同様の装置を用いた。スチレン 10 質量部、*n*-ブチルアクリレート 10 質量部、イソブチルメタクリレート 20 質量部、2-エチルヘキシルメタクリレート 10 質量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 20 質量部、グリシジルメタクリレート 30 質量部、溶剤として芳香族炭化水素混合物（商品名：ソルベッソ 150、エクソン化学(株)製）100 質量部に、重合開始剤としてジターシャリーヘキシルパーオキサイド（商品名：パーヘキシル D、日本油脂（株）製）1 質量部を添加した原料混合物を、150℃、2.0MPa に保たれた第 1 反応器に滞在時間が 5 分となるように連続的に供給して反応中間混合物を生成させた。それと同時に、第 1 反応器から反応中間混合物をギアポンプで連続的に抜き出した。

得られた中間ビニル系重合体の分子量を GPC で測定したところ、反応中間混合物の重量平均分子量は 8800 であり、ガスクロマトグラフィで測定した固形分率は 22.3% であり、重合率は 43.8% であった。

上記の中間ビニル系重合体 201 質量部を含む反応中間混合物を、攪拌翼、温調装置を備えた槽型反応器に仕込み、重合開始剤としてジターシャリーブチルパーオキサイド（商品名：パーヘキシル D、日本油脂（株）製）1 質量部を加え、140℃ で 5 時間保持して第二工程の重合を行ってビニル系重合体混合物を得た。このようにして得られたビニル系重合体混合物をガスクロマトグラフィで分析したところ、固形分率は 44.3%、重合率は 87.4% であり、ビニル系重合体の GPC で測定した質量平均分子量は 23000 であった。

実施例 1～9 は、本発明の範囲を満たしているため、未反応モノマー量が少なく、分子量の低いビニル系重合体を効率的に製造できた。

一方、比較例 1 は、第一工程での重合率が 45% を下回っており、第二工程で得られたビニル系重合体の分子量が大きくなった。その結果、最終的なビニル系重合体の質量平均分子量は、10000 を超えており、塗料、粘着剤、コーティング剤などには不適であった。また、第二工程における滞在時間が 240 分を超えていたため、未反応モノマー量は少なかったものの、ビニル系重合体の製造が効率的ではなかった。

- ・熱硬化性被覆用組成物、及び塗料の評価項目及び評価方法（実施例 10～17、比較例 2～8）

<質量平均分子量>

熱硬化性被覆用組成物に使用するビニル系共重合体のテトラヒドロフラン溶液（0.4質量％）を調整後、TOSO社製カラム（GE4000HXL（商標）及びG2000HXL（商標））が装着されたTOSO社製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）装置に、調製した溶液100 μ lを注入し、流量：1ml／分、溶離液：テトラヒドロフラン、カラム温度：40℃の条件下で、標準ポリスチレン換算の質量平均分子量を測定した。

<樹脂固形分>

重合体溶液1gをアルミ皿上にサンプリングし、150℃で1時間乾燥させた時の不揮発分量の割合（質量％）を測定した。

<未反応モノマー量の測定>

アセトン約10gに、溶剤および未反応モノマーを含むビニル系重合体混合物約0.5gを溶解し、内標準として酢酸ブチルを加えて測定サンプルとした。この測定サンプルについて、2種類のカラムを備えたガスクロマトグラフィ装置（島津製作所社製、GC-14A）を用いて下記条件にて未反応モノマー量を測定した。

カラム：SUPELCO製SPB-5

注入量：1 μ L

インジェクション温度：150℃

検出器温度：190℃

カラム温度：50℃で1分間保持した後、毎分10℃で180℃まで昇温した後、10分間保持。

カラム：SUPELCO製WAX-10

注入量：1 μ L

インジェクション温度：150℃

検出器温度：190℃

カラム温度：50℃で1分間保持した後、毎分10℃で180℃まで昇温した後、10分間保持。

<重合率、固形分率算出>

重合率は、上述した未反応モノマー量の測定で未反応モノマー量を求め、下記式（A）によって算出した。

また、固形分率は、上述した未反応モノマー量の測定で未反応モノマー量を求め、下記式（B）によって算出した。

重合率 = $\{1 - (\text{残存モノマーの質量}) / (\text{重合体混合物の質量} - \text{溶剤の質量} - \text{重合開始剤の質量})\} \times 100$ (A)

固形分率 = $\{1 - (\text{残存モノマーの質量} + \text{溶剤の質量}) / (\text{重合体混合物の質量})\} \times 100$ (B)

<貯蔵安定性>

60℃で24時間放置した後の塗料の粘度をフォードカップ#4で測定し、試験前からの増加秒数から、下記基準に基づいて評価した。

判定基準

◎：増加秒数が13秒未満であり、貯蔵安定性が非常に良好である。

○：増加秒数が13秒以上20秒未満であり、貯蔵安定性が良好で実用上問題がない。

△：増加秒数が20秒以上30秒未満であり、貯蔵安定性が不良で実用上問題がある。

×：増加秒数が30秒以上であり、貯蔵安定性が極めて不良で使用できない。

<表面ハジキ>

脱脂処理したブリキ板（300mm×450mm）上に、得られた塗料を乾燥

後膜厚が $30\text{ }\mu\text{m}$ となるように重ね塗りにより塗布し、常温で15分間放置した後、 140°C の熱風乾燥機で30分間焼成し塗膜を形成した。この試験板の塗膜表面に、塗膜形成時の表面ハジキによる外観不良の有無を目視により観察し、下記基準に基づいて評価した。

判定基準

○：表面ハジキが無く、外観（表面状態）が良好である。

×：表面ハジキがあり、外観（表面状態）が不良である。

<架橋間分子量（架橋密度）>

ブリキ板の代わりに、脱脂処理したポリプロピレン板（ $150\text{mm} \times 150\text{mm}$ ）を用いた以外は表面ハジキの評価と同様に、試験板を作成した。

作成した試験板から塗膜（ $4\text{mm} \times 30\text{mm}$ ）を切り出し、（株）東洋ボールドウィン製 RHEOVIBRON（DDV-II-EP）（商標）にて、測定周波数： 3.5Hz 、昇温速度： $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で粘弾性測定を行い、下記式に基づいて架橋間分子量 M_c を求めた。 M_c は、その値が小さいほど架橋密度が高いことを意味する。

$$M_c = 3 \rho R T / E'$$

（但し、式中、 ρ は塗膜の密度（本試験では、1とした。）、 R は気体定数、 E' は高温ゴム状域での動的弾性率の最小値、 T は高温ゴム状域で動的弾性率が最小値 E' となるときの温度をそれぞれ示す。）

なお、架橋間分子量が600以下のものを良好と判定した。

<ゲル分率>

架橋間分子量の評価と同様に試験板を作成し、作成した試験板から塗膜（ $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ ）を切り出し、アセトン／メタノールを質量比50／50で混合した混合溶剤中に還溜温度で3時間浸漬した後の不溶解分の比率（質量%）をゲル分率として評価した。ゲル分率はその値が大きいほど塗膜の架橋度が高いことを示すが、ゲル分率が90%以上のものを良好と判定した。

＜破断時の伸度（靱性）＞

架橋間分子量の評価と同様に試験板を作成し、作成した試験板から塗膜（10 mm×70 mm）を切り出し、（株）オリエンテック製RTA-250にて、引っ張り速度を10 mm／分として引っ張り試験測定を行い、破断時の伸度（％）を測定した。破断時の伸度が大きいほど靱性が高いことを示すが、破断時の伸度が5％以上のものを良好と判定した。

＜鉛筆硬度（硬度）＞

表面ハジキの評価と同様に試験板を作成し、形成した塗膜に対して、三菱鉛筆ユニを用いて45度の角度で引っ掻き傷のつかない最も硬い鉛筆の硬度を測定し、鉛筆硬度がF以上のものを良好と判定した。

＜耐酸性＞

表面ハジキの評価と同様に試験板を作成し、形成した塗膜に対して40質量％の硫酸水溶液をスポット状に滴下し、70℃で15分放置した後水洗し、スポット跡の外観変化を目視により観察した。

＜耐溶剤性＞

表面ハジキの評価と同様に試験板を作成し、形成した塗膜に対して、ガーゼにメチルエチルケトンを浸したものを50往復ラビングするラビング試験を行い、外観変化を目視により観察した。

＜耐擦傷性＞

表面ハジキの評価と同様に試験板を作成し、形成した塗膜に対して、大栄科学精器（株）製の摩擦堅牢度試験機を用い、マケン石鹼（株）製マケンクレンザー（商標）の50質量％水溶液を塗りつけたガーゼを塗膜と接触させ、荷重1 kgをかけた状態で50往復の摩擦試験を行い、外観変化を目視により観察した。

<耐熱黄変性>

表面ハジキの評価と同様に試験板を作成し、160℃で1時間オーバークした。日本電色工業製SE2000を用い、塗膜の試験前後のb値をそれぞれ測定し、その差を黄変の程度として評価した。

<耐水性>

表面ハジキの評価と同様に試験板を作成し、40℃の温水に10日間浸漬させ、試験前後の塗膜表面状態を目視により観察し、「膨れ」や「ブリストア」、「白化」等の状態変化の発生有無を調べた。

<耐候性>

表面ハジキの評価と同様に試験板を作成し、サンシャインウェザーメーター（商標）（スガ試験機製）を用い、初期光沢値と2000時間試験後の光沢値をそれぞれ測定し、その差を評価した。

<低温硬化性>

脱脂処理したプリキ板（300mm×450mm）上に、得られた塗料を乾燥後膜厚が30μmとなるように重ね塗りにより塗布し、常温で15分間放置した後、120℃の熱風乾燥機で30分間焼成して塗膜を形成した。この塗膜に対して、キシレンを用いて上記の耐溶剤性試験を行い、塗膜の外観変化を目視により観察した。

なお、耐酸性、耐溶剤性、耐擦傷性、耐熱黄変性、耐水性、耐候性、低温硬化性については、下記基準に基づいて評価した。

判定基準

◎：試験後の塗膜品質が試験前と変わらず、極めて優れた塗膜性能を維持していた。

○-◎：試験後の塗膜品質が試験前とほとんど変わらず、優れた塗膜性能を維持していた。

○：試験後の塗膜品質は試験前より若干低下しているが、実用性能は十分に有し

ていた。

△－○：試験後の塗膜品質は試験前より低下しているが、実用性能は有していた。

×－△：試験後の塗膜品質が試験前より低下し、実用上問題があった。

×：試験後の塗膜品質が試験前より著しく低下し、実用上使用不可能であった。

（合成例１） 重合体溶液（A－１）の合成

攪拌翼、原料供給ライン、重合物抽出ライン、窒素加圧ライン、温調装置を備えた加圧対応の連続式槽型反応容器を、窒素ガス雰囲気下で220℃に予め加熱しておいた。この反応容器中に容器上部から、溶剤としてソルベッソ#150（エッソ社製、芳香族炭化水素）40質量部、単量体として、グリシジルメタクリレート40質量部、4－ヒドロキシブチルアクリレート20質量部、i－ブチルメタクリレート10質量部、2－エチルヘキシルメタクリレート10質量部、シクロヘキシルメタクリレート10質量部、及びスチレン10質量部、重合開始剤として2，2’－アゾビス－2－メチルブチロニトリル2質量部を配合した混合物を、滴下注入ポンプにて、滞在時間が5分となるように連続的に注入滴下供給した。

上記混合物の注入を開始してから5分後に、容器下部にある取り出し口から供給と同じ速度で樹脂溶液の取り出しを開始し、15分取り出した時点でこれを初留分として廃棄した。引き続き別に準備した攪拌機、温度制御装置及びコンデンサーを備えた槽型反応器に樹脂溶液を連続的に回収した。45分採取後、取り出しを停止し連続式槽型反応容器内の残存樹脂溶液を廃棄した。

次に、回収樹脂溶液の入った槽型反応器を145℃に保持し、追加の重合開始剤（追加触媒）として2，2’－アゾビス－2－メチルブチロニトリル0.5質量部を1時間かけて連続的に添加し、更に130℃で1時間保持して樹脂への転化率を十分に高め、樹脂固形分量約71質量%のエポキシ基含有ビニル系共重合体溶液（A－１）を得た。

重合体を合成する際に用いた単量体の組成、重合開始剤の添加量、重合温度、及び得られた重合体溶液、重合体の特性を表1に示す。

(合成例 2 ～ 8) 共重合体溶液 (A-2) ～ (A-8) の合成

用いる単量体の組成、添加する重合開始剤量、重合温度を表 1 に示すものとした以外は合成例 1 と同様にして、エポキシ基含有ビニル系共重合体溶液 (A-2) ～ (A-8) を合成した。得られた各重合体溶液、重合体の特性を表 1 に示す。

(合成例 9 ～ 11) 重合体溶液 (E-1) ～ (E-3) の合成

比較のため、用いる単量体の組成、添加する重合開始剤量、重合温度を表 2 に示すものとした以外は合成例 1 と同様にして、共重合体溶液 (A) で規定した条件を満たさないビニル系重合体溶液 (E-1) ～ (E-3) を合成した。得られた各重合体溶液、重合体の特性を表 2 に示す。なお、表 2 には、重合体溶液 (E-1) ～ (E-3) において、重合体溶液 (A) で規定した範囲外の特性に * 印を付している。

表1

重合体溶液		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
単 量 体 の 組 成	GMA	40	40	40	30	30	55	40	40
	HBA	20			35			10	10
	HEA		20				5	10	10
	HEMA			20		45			
	i-BA		10			10	15		
	n-BA			20					
	i-BMA	10						10	10
	n-BMA				15				
	EHA		10				10		
	EHMA	10						10	10
	CHMA	10						10	10
	IBXMA		10				5		
	St	10	10	20	20	15	10	10	10
	第一工程:重合温度(℃)	220	220	230	220	240	220	210	210
	第一工程:滞在時間(分)	5	5	5	5	5	5	5	5
特 性	第一工程:重合開始剤	2.8	2.8	3	2.8	3.4	2.8	2	1.9
	第一工程:重合率(%)	95.8	95.1	95.2	95.4	93.8	94.9	95.0	95.0
	第二工程:重合温度(℃)	145	145	145	145	145	145	145	145
	第二工程:滞在時間(分)	60	60	60	60	60	60	60	60
	第二工程:重合開始剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	第二工程:重合率(%)	99.7	99.7	99.6	99.8	99.0	99.6	99.7	99.7
	エポキシ当量(g/eq)	355	355	355	473	473	258	355	355
	水酸基当量(g/eq)	720	580	650	411	289	2320	650	650
	ガラス転移温度(℃)	21	21	32	11	48	24	25	25
	樹脂固形分量(%)	71	71	70	71	70	71	71	71
	残存未反応モノマー量(%)	0.02	0.05	0.1	0.05	0.45	0.05	0.05	0.05
	質量平均分子量	3000	3000	2300	3000	2100	3000	4900	5100

表 2

重合体溶液		E-1	E-2	E-3
単 量 体 の 組 成	GMA	19	60	30
	HBA	4		30
	HEA		20	30
	HEMA			
	i-BA	27		
	n-BA			
	i-BMA	30		
	n-BMA		20	
	EHA			
	EHMA			
	CHMA			
	IBXMA			
	St	20		10
	第一工程：重合温度 (°C)	220	220	220
特 性	第一工程：滞在時間 (分)	5	5	5
	第一工程：重合開始剤	2.8	8.1	1.8
	第一工程：重合率 (%)	95.5	95.4	95.3
	第二工程：重合温度 (°C)	145	145	145
	第二工程：滞在時間 (分)	60	60	60
	第二工程：重合開始剤	0.5	0.5	0.5
	第二工程：重合率 (%)	98.0	99.7	99.8
	エポキシ当量 (g/eq)	747	237	473
	水酸基当量 (g/eq)	3600	580	217
	ガラス転移温度 (°C)	28	25	-4
	樹脂固形分量 (%)	69	71	71
	残存未反応モノマー量 (%)	1.5*	0.05	0.05
	質量平均分子量	3000	1800*	7100*

なお、表 1、2 において、単量体、重合開始剤の配合量の単位は「質量部」を示す。また、エポキシ当量、水酸基当量、ガラス転移温度は理論値を示している。また、各略号は以下の化合物を示す。

GMA：グリシジルメタクリレート

HBA：4-ヒドロキシブチルアクリレート

HEA：2-ヒドロキシエチルアクリレート

HEMA：2-ヒドロキシエチルメタクリレート

i-BA：i-ブチルアクリレート

n-B A : n-ブチルアクリレート

i-BMA : i-ブチルメタクリレート

EHA : 2-エチルヘキシルアクリレート

EHMA : 2-エチルヘキシルメタクリレート

CHMA : シクロヘキシルメタクリレート

IBXA : イソボロニルアクリレート

St : スチレン

重合開始剤① : 2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル

(合成例 12) 重合体溶液 (B-1) の合成

攪拌翼、原料供給ライン、重合物拔出ライン、窒素加圧ライン、温調装置を備えた加圧対応の連続式槽型反応容器を窒素ガス雰囲気下で 200℃ に予め加熱しておいた。この反応容器中に容器上部から、溶剤として、ソルベッソ # 150 25 質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 5 質量部、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 20 質量部、単量体として、無水マレイン酸 20 質量部、メタクリル酸 10 質量部、i-ブチルメタクリレート 20 質量部、2-エチルヘキシルメタクリレート 10 質量部、シクロヘキシルメタクリレート 20 質量部、及びスチレン 20 質量部、重合開始剤として t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 2.8 質量部を配合した混合物を、滴下注入ポンプにて、滞在時間が 5 分となるように連続的に注入滴下供給した。

上記混合物の注入を開始してから 5 分後に、容器下部にある取り出し口から供給と同じ速度で樹脂溶液の取り出しを開始し、15 分取り出した時点でこれを初留分として廃棄した。引き続き別に準備した攪拌機、温度制御装置及びコンデンサーを備えた槽型反応器に樹脂溶液を連続的に回収した。30 分採取後、取り出しを停止し連続式槽型反応容器内の残存樹脂溶液を廃棄した。

回収樹脂溶液の入ったフラスコを 145℃ に加熱し、追加の重合開始剤 (追加触媒) として t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.5 質量部を 1 時間かけて連続的に滴下し、更に 130℃ で 1 時間保持して樹脂への転化率を

十分に高めた。その後、回収樹脂溶液の入った槽型反応器の内温を70℃に低下させ、さらにメタノール6.2質量部及びトリエチルアミン0.5質量部を加え、内温を70℃で7時間保持し、酸無水物基の部分的なモノエステル化を行った。

酸無水物基が減少していることをIR（赤外分光法；1780 cm⁻¹）で確認し、樹脂固形分量64質量%のビニル系共重合体溶液（B-1）を得た。

重合体を合成する際に用いた単量体の組成、重合開始剤の添加量、重合温度、及び得られた重合体溶液、重合体の特性を表3に示す。得られたビニル系共重合体（B-1）は、全単量体単位100質量%に対して、無水マレイン酸単量体単位1質量%と、マレイン酸モノメチル単量体単位19質量%と、メタクリル酸単量体単位10質量%を有するものであった。

（合成例13～16） 重合体溶液（F-1）～（F-4）の合成

比較のため、用いる単量体の組成、添加する重合開始剤量、重合温度を表3に示すものとした以外は合成例12と同様にして、重合体溶液（B）で規定した条件を満たさないビニル系共重合体溶液（F-1）～（F-4）を合成した。得られた各共重合体溶液、共重合体の特性を表3に示す。なお、表3には、重合体溶液（F-1）～（F-4）において、重合体溶液（B）で規定した範囲外の特性に*印を付している。

表 3

重合体溶液		B-1	F-1	F-2	F-3	F-4
単 量 体 の 組 成	無水マレイン酸	20	61	15	25	25
	MAA	10				
	i-BMA	20	20	20	20	20
	n-BA		19			30
	EHMA	10		15	10	20
	CHMA	20		25	15	
	St	20		25	30	5
特 性	第一工程:重合温度(°C)	200	200	200	200	200
	第一工程:滞在時間(分)	5	5	5	5	5
	第一工程:重合開始剤	2.8	8.1	1.8	2.8	2.6
	第一工程:重合率(%)	95.3	95.1	95.2	94.6	93.8
	第二工程:重合温度(°C)	145	145	145	145	145
	第二工程:滞在時間(分)	60	60	60	60	60
	第二工程:重合開始剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	第二工程:重合率(%)	99.9	99.9	99.9	98.6	98.4
	酸当量(g/eq)	380	196	653	392	392
	ガラス転移温度(°C)	67	64	61	74	18
	樹脂固形分量(%)	64	64	64	63	63
	残存未反応モノマー量(%)	0.02	0.02	0.02	1.1*	1.1*
	質量平均分子量	4000	1900*	7100*	4000	4000

なお、表 3 において、単量体、重合開始剤の配合量の単位は「質量部」を示す。また、酸当量、ガラス転移温度は理論値を示している。また、各略号は以下の化合物を示す。

MAA : メチルアクリレート

i-BMA : i-ブチルメタクリレート

n-BA : n-ブチルアクリレート

EHMA : 2-エチルヘキシルメタクリレート

CHMA : シクロヘキシルメタクリレート

St : スチレン

重合開始剤② : t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート

(実施例 1, 0)

重合体溶液（A-1）100g、重合体溶液（B-1）溶液100g、モダフロー（商標）（モンサント社製、アクリル系表面調整剤）0.2g、ベンジルトリー-n-ブチルアンモニウムブロマイド1g、チヌビン（商標）900（チバガイギー社製、紫外線吸収剤）2g、サノール（商標）LS-765（三共社製、光安定化剤）2g、n-ブタノール10gを配合し、攪拌混合した。さらに芳香族炭化水素混合物（商品名：ソルベッソ150、エクソン化学(株)製）／プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを質量比80／20で混合した混合溶剤で希釈し、20℃における粘度がフォードカップ#4で28秒となるように調製し、本発明の塗料（熱硬化性被覆用組成物）を得た。調製した塗料の主な組成を表4に示す。

（実施例11～17）

実施例11～17では、用いる重合体溶液（A）の種類や重合体溶液（A）と溶液（B）の配合量を表4に示すものとした以外は実施例10と同様にして、本発明の塗料（熱硬化性被覆用組成物）を得た。また、実施例16、17では、用いる重合体溶液（A）溶液の種類や重合体溶液（A）と溶液（B）の配合量を表4に示すものとし、さらに、補助硬化剤（C）を表4に示す配合量で配合した以外は実施例1と同様にして、本発明の塗料（熱硬化性被覆用組成物）を得た。なお、補助硬化剤（C）としては、補助硬化剤（C-1）：ユーバン（商標）20SE60（三井化学社製、n-ブチル化メラミン樹脂、不揮発分60質量%）、（C-2）：デナコール（商標）EX-212（ナガセ化成社製、脂肪族エポキシ樹脂、不揮発分100質量%）のうちいずれかを用いた。

（比較例2～8）

比較例2～4では、重合体溶液（A）の代わりに重合体溶液（E）を用い、比較例5～8では、重合体溶液（B）の代わりに重合体溶液（F）を用いた以外は実施例と同様にして、比較用の塗料を得た。調製した各塗料の主な組成を表5、6に示す。

(結果)

各実施例、比較例において得られた結果を表4～6に示す。

表4に示すように、実施例10～17において調製した本発明の塗料（熱硬化性被覆用組成物）は、貯蔵安定性、低温硬化性に優れたものであった。また、得られた塗料を用いて形成した塗膜は、表面ハジキが無く良好な外観を呈しており、架橋密度（架橋間分子量）、ゲル分率、靱性（破断時の伸度）、硬度（鉛筆硬度）が高く、耐酸性、耐溶剤性、耐擦傷性、耐熱黄変性、耐水性、耐候性に優れたものであった。このように、実施例10～17において得られた本発明の塗料（熱硬化性被覆用組成物）は、優れた塗料性能と塗膜性能とを兼ね備えたものであった。

これに対して、表5、6に示すように、本発明で規定する条件を満たさない塗料（熱硬化性被覆用組成物）を調製した比較例2～8では、評価したすべての性能を同時に満足するものは得られなかった。

詳細には、重合体溶液（A）の代わりに、残存未反応モノマー量が1質量%超、エポキシ当量が500 g/eq超、水酸基当量が2500 g/eq超の重合体溶液（E-1）を用いて塗料を調製した比較例2では、塗膜に表面ハジキによる外観不良が発生し、塗料の低温硬化性が不十分であり、塗膜の架橋密度、靱性、硬度、耐酸性、耐溶剤性、耐擦傷性、耐水性、耐候性が不十分であった。

また、重合体溶液（A）の代わりに、重合開始剤使用量が8質量%超、質量平均分子量が2000未満、エポキシ当量が250 g/eq未満の重合体溶液（E-2）を用いて塗料を調製した比較例3では、塗料の低温硬化性、貯蔵安定性が不十分であり、塗膜の靱性、耐酸性、耐溶剤性、耐擦傷性、耐熱黄変性、耐水性、耐候性が不十分であった。

また、重合体溶液（A）の代わりに、ガラス転移温度が10℃未満、水酸基当量が250 g/eq未満、質量平均分子量が7000超の重合体溶液（E-3）溶液を用いて塗料を調製した比較例4では、塗料の低温硬化性、貯蔵安定性が不十分であり、耐溶剤性、耐擦傷性、耐熱黄変性、耐水性、耐候性が不十分であった。

また、重合体溶液（B）の代わりに、重合開始剤使用量が8質量%超、質量平

均分子量が2000未満、酸当量が250 g/e q未満の重合体溶液（F-1）を用いて塗料を調製した比較例5では、塗料の低温硬化性、貯蔵安定性が不十分であり、塗膜の靱性、耐酸性、耐溶剤性、耐擦傷性、耐熱黄変性、耐水性、耐候性が不十分であった。

また、重合体溶液（B）の代わりに、酸当量が500 g/e q超、質量平均分子量が7000超の重合体溶液（F-2）を用いて塗料を調製した比較例6では、塗料の貯蔵安定性、低温硬化性が不十分であり、塗膜の硬度、耐溶剤性、耐擦傷性、耐水性、耐候性が不十分であった。

また、重合体溶液（B）の代わりに、残存未反応モノマー量が1質量%超、ガラス転移温度が70℃超の重合体溶液（F-3）を用いて塗料を調製した比較例7では、塗膜に表面ハジキによる外観不良が発生し、塗膜の靱性が不十分であった。

また、重合体溶液（B）の代わりに、残存未反応モノマー量が1質量%超、ガラス転移温度が20℃未満の重合体溶液（F-4）を用いて塗料を調製した比較例8では、塗膜に表面ハジキによる外観不良が発生し、塗料の低温硬化性が不十分であり、塗膜の硬度、耐擦傷性、耐水性、耐候性が不十分であった。

表 4

組 成	実施例													
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
重合体溶液 (A)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8						
溶液 (A) の配合量	100	100	100	100	90	90	90	95						
重合体溶液 (B)	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1						
溶液 (B) の配合量	100	100	100	100	110	110	90	95						
補助硬化剤 (C)	-	-	-	-	-	-	C-1	C-2						
(C) の配合量							20	10						
貯蔵安定性 (秒)	150	140	130	170	120	180	160	160						
塗膜表面ハジキ	○	○	○	○	○	○	○	○						
架橋間分子量	250	280	350	220	220	200	240	240						
ゲル分率 (%)	97	97	95	94	93	98	98	98						
破断時の伸度 (%)	10	9	7	7	8	6	9	9						
鉛筆硬度	H	H	F	H	F	2H	2H	2H						
耐酸性	○-○	○-○	○	○	○	○	○	○						
耐溶剤性	○	○	○-○	○-○	○	○	○	○						
耐擦傷性	○-○	○-○	○	○	○	○	○-○	○-○						
耐熱黄変性	○	○	○	○	○	○	○	○						
耐水性	○	○	○	○	○	○	○	○						
耐候性	○	○	○	○	○	○	○	○						
低温硬化性	○	○	○	○	○	○	○	○						

評価結果

表 5

		比較例		
		2	3	4
組成	重合体溶液 (E)	E-1	E-2	E-3
	溶液 (E) の配合量	100	100	100
	重合体溶液 (B)	B-1	B-1	B-1
	溶液 (B) の配合量	100	100	100
	補助硬化剤 (C)	—	—	—
	(C) の配合量			
評価結果	貯蔵安定性 (秒)	10 ◎	25 △	25 △
	塗膜表面ハジキ	×	○	○
	架橋間分子量	1700	150	200
	ゲル分率 (%)	87	95	98
	破断時の伸度 (%)	2	2	7
	鉛筆硬度	2B	F	F
	耐酸性	×-△	△	△-○
	耐溶剤性	×	△	×-△
	耐擦傷性	×	△	×-△
	耐熱黄変性	○	×	×
	耐水性	×	×	×
	耐候性	×	×	×
	低温硬化性	×	×	×-△

表 6

		比較例			
		5	6	7	8
組 成	重合体溶液 (A)	A-1	A-1	A-1	A-1
	溶液 (A) の配合量	100	100	100	100
	重合体溶液 (F)	F-1	F-2	F-3	F-4
	溶液 (F) の配合量	100	100	100	100
	補助硬化剤 (C)	—	—	—	—
	(C) の配合量				
評 価 結 果	貯蔵安定性 (秒)	35 ×	32 ×	15 ○	17 ○
	塗膜表面ハジキ	○	○	×	×
	架橋間分子量	250	280	350	220
	ゲル分率 (%)	97	97	95	94
	破断時の伸度 (%)	2	9	2	7
	鉛筆硬度	F	B	F	2B
	耐酸性	×	○-◎	○	○
	耐溶剤性	×-△	×-△	○-◎	○-◎
	耐擦傷性	×-△	×	○	×
	耐熱黄変性	×	◎	◎	◎
	耐水性	×	×	○	×-△
	耐候性	×	×	○	×-△
	低温硬化性	×-△	×-△	○	×-△

なお、表 4～6 において、重合体溶液、補助硬化剤の配合量の単位は「質量部」を示す。また、貯蔵安定性のデータは、増加秒数を示す。

【発明の効果】

本発明によれば、未反応モノマーを除去する設備を別途設けることなく、重合のみで未反応モノマー量の少ない低分子量ビニル系重合体を効率的に製造できる。このようにして得られたビニル系重合体は、未反応モノマーに起因する塗膜表面のハジキ、発泡などが抑制されるため、塗料、インク、ワックス、接着剤、粘着剤、樹脂添加剤、トナー用バインダー樹脂、表面処理剤等への使用に最適である。

また、本発明によれば、低温硬化性、貯蔵安定性に優れると共に、塗膜形成時に表面ハジキが少なく、硬度、靱性、架橋密度、耐酸性、耐熱黄変性、耐候性、耐水性、耐溶剤性、耐擦傷性等が良好な塗膜を形成でき、自動車のトップコート用塗料等として好適であり、ハイソリッド化に対応可能な熱硬化性被覆用組成物、及び該組成物を用いた塗料を提供することができる。

請求の範囲

1. ビニル系モノマーを含む原料混合物を連続式槽型の第1反応器に連続的に供給し、重合温度150～300℃、滞在時間1～60分の条件下、重合率が50～99%になるように前記ビニル系モノマーを重合し、反応中間混合物を製造する第一工程と、前記ビニル系モノマー100質量部に対して0.01～5質量部の重合開始剤と前記反応中間混合物とを第2反応器に供給し、重合温度100～200℃、滞在時間10～240分の条件下、重合率が80%以上になるように前記ビニル系モノマーをさらに重合する第二工程を経て得られる、質量平均分子量が1500～10000であるビニル系重合体。
2. 前記ビニル系モノマーは、スチレン系モノマー及び／またはアクリル系モノマーである、請求項1記載のビニル系重合体。
3. 質量平均分子量が2000～7000であり、エポキシ基を含有する、請求項1記載のビニル系重合体。
4. エポキシ当量が250～500g/eq、ガラス転移温度が10～50℃である、請求項3記載のビニル系重合体。
5. さらに、水酸基を含有し、水酸基当量が250～2500g/eqである、請求項3記載のビニル系重合体。
6. 質量平均分子量が2000～7000であり、カルボキシル基及び／又は酸無水物基を含有する、請求項1記載のビニル系重合体。
7. 酸当量が250～500g/eq、ガラス転移温度が20～70℃である、請求項6記載のビニル系重合体。

8. ビニル系モノマーを含む原料混合物を連続式槽型の第1反応器に連続的に供給し、重合温度150～300℃、滞在時間1～60分の条件下、重合率が50～99%になるように前記ビニル系モノマーを重合し、反応中間混合物を製造する第一工程と、前記ビニル系モノマー100質量部に対して0.01～5質量部の重合開始剤と前記反応中間混合物とを第2反応器に供給し、重合温度100～200℃、滞在時間10～240分の条件下、重合率が80%以上になるように前記ビニル系モノマーをさらに重合する第二工程を有することを特徴とする、ビニル系重合体の製造方法。

9. 得られる重合体の質量平均分子量が1500～10000である、請求項8記載のビニル系重合体の製造方法。

10. 前記原料混合物には、重合開始剤が前記ビニル系モノマー100質量部に対して0.01～12質量部の割合で含まれる、請求項8記載のビニル系重合体の製造方法。

11. 前記ビニル系モノマー100質量部に対して、重合開始剤を0.01～8質量部使用する、請求項10記載のビニル系重合体の製造方法。

12. 前記原料混合物には、溶剤が前記ビニル系モノマー100質量部に対して200質量部以下の割合で含まれる、請求項8記載のビニル系重合体の製造方法。

13. 前記溶剤は、前記ビニル系モノマー100質量部に対して2～100質量部の割合である、請求項12記載のビニル系重合体の製造方法。

14. 前記原料混合物を予熱して前記第1反応器に連続的に供給する、請求項8記載のビニル系重合体の製造方法。

15. 前記第一工程での前記重合温度が200～280℃である、請求項8記載のビニル系重合体の製造方法。

16. 前記第一工程での前記重合率が80～98%である、請求項8記載のビニル系重合体の製造方法。

17. ビニル系モノマーを含む原料混合物を連続式槽型の第1反応器に連続的に供給し、重合温度150～300℃、滞在時間1～60分の条件下、重合率が50～99%になるように前記ビニル系モノマーを重合し、反応中間混合物を製造する第一工程と、前記ビニル系モノマー100質量部に対して0.01～5質量部の重合開始剤と前記反応中間混合物とを第2反応器に供給し、重合温度100～200℃、滞在時間10～240分の条件下、重合率が80%以上になるように前記ビニル系モノマーをさらに重合する第二工程を経て得られる、質量平均分子量が2000～7000であり、エポキシ基を含有するビニル系重合体を主成分とし、残存ビニル基含有モノマー量が1質量%以下、樹脂固形分量が50～90質量%である重合体溶液(A)と、ビニル系モノマーを含む原料混合物を連続式槽型の第1反応器に連続的に供給し、重合温度150～300℃、滞在時間1～60分の条件下、重合率が50～99%になるように前記ビニル系モノマーを重合し、反応中間混合物を製造する第一工程と、前記ビニル系モノマー100質量部に対して0.01～5質量部の重合開始剤と前記反応中間混合物とを第2反応器に供給し、重合温度100～200℃、滞在時間10～240分の条件下、重合率が80%以上になるように前記ビニル系モノマーをさらに重合する第二工程を経て得られる、質量平均分子量が2000～7000であり、カルボキシル基及び／又は酸無水物基を含有するビニル系重合体を主成分とし、残存ビニル基含有モノマー量が1質量%以下、樹脂固形分量が50～90質量%である重合体溶液(B)とからなる、熱硬化性被覆用組成物。

18. 組成物の総量100質量部に対して、重合体溶液(A)の配合量が10～85質量部、重合体溶液(B)の配合量が10～85質量部であるとともに、

重合体溶液（A）と重合体溶液（B）の合計配合量が50～99質量部である、請求項17記載の熱硬化性被覆用組成物。

19. 組成物の総量100質量部に対して、補助硬化剤（C）が1～50質量部配合されている、請求項18記載の熱硬化性被覆用組成物。

20. 請求項17記載の熱硬化性被覆用組成物からなる塗料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13501

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F2/00, 12/08, 20/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F2/00-2/60, 12/08, 20/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2003-82004 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 19 March, 2003 (19.03.03), Claims; Par. Nos. [0015], [0044] to [0051] (Family: none)	1-16
X	EP 552876 A (ROHM AND HASS CO.), 28 July, 1993 (28.07.93), Claims; page 5, lines 26 to 39; page 6, lines 18 to 21 & BR 9300212 A & AU 9331161 A & CA 2087249 A & ZA 9300383 A & US 5268437 A & JP 06041206 A & TW 234132 A & NZ 245663 A & DE 69313882 T2 & ES 2107615 T2 & MX 183953 B	1, 2, 6-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
01 April, 2003 (01.04.03)

Date of mailing of the international search report
15 April, 2003 (15.04.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13501

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-37804 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 06 February, 2002 (06.02.02), Claims (Family: none)	1-20
A	JP 5-331212 A (Ube Industries, Ltd.), 14 December, 1993 (14.12.93), Claims (Family: none)	1-20
A	JP 1-172401 A (Polymer Technology Inc.), 07 July, 1989 (07.07.89), Claims & US 4728701 A & EP 319622 B & CN 1040801 A & CS 8709400 A & DE 3786462 T2 & CA 1330472 B & CZ 279474 B & KR 9508508 B & SK 278502 B	1-20

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/13501

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08F2/00, 12/08, 20/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08F2/00-2/60, 12/08, 20/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP 2003-82004 A (三菱レイヨン株式会社) 2003. 03. 19 特許請求の範囲, [0015] 及び [0044]-[0051] (ファミリーなし)	1-16
X	EP 552876 A (ROHM AND HASS COMPANY) 1993. 07. 28 特許請求の範囲, 第5頁第26-39行及び第6頁第18-21行&BR 9300212 A &AU 9331161 A&CA 2087249 A&ZA 9300383 A&US 5268437 A&JP 0604 1206 A&TW 234132 A&NZ 245663 A&DE 69313882 T2&ES 2107615 T2& MX 183953 B	1, 2, 6-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.04.03

国際調査報告の発送日

15.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一



4 J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-37804 A (三菱レイヨン株式会社) 2002. 02. 06 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 5-331212 A (宇部興産株式会社) 1993. 12. 14 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 1-172401 A (ポリマー テクノロジー インコーポレーテッド) 1989. 07. 07 特許請求の範囲&US 4728701 A&EP 319622 B&CN 1040801 A&CS 8709 400 A&DE 3786462 T2&CA 1330472 B&CZ 279474 B&KR 9508508 B&SK 278502 B	1-20